

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean Claude RUTH

INGENIEUR CIVIL DES MINES

1ère THESE — SOLIDIFICATION UNIDIRECTIONNELLE DES EUTECTIQUES
FER — CARBONNE

2ème THESE — PHENOMENES DE SEGREGATION DANS LES LINGOTS D'ACIER

Soutenues le 5 mars 1969 devant la Commission d'Examen.

MM. DAVOINE

Président

VIGNES
TURPIN

}

Examineurs

MARGERIE
ROCQUET

}

Invités

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean Claude RUTH

INGENIEUR CIVIL DES MINES

1ère THESE — SOLIDIFICATION UNIDIRECTIONNELLE DES EUTECTIQUES
FER — CARBONNE

2ème THESE — PHENOMENES DE SEGREGATION DANS LES LINGOTS D'ACIER

Soutenues le 5 mars 1969 devant la Commission d'Examen.

MM. DAVOINE

Président

VIGNES
TURPIN

}

Examineurs

MARGERIE
ROCQUET

}

Invités

THESE

THESE DE DOCTORAT

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PAR M. J. J. J.

LE 15 JANVIER 1885



ANNEE SCOLAIRE 1968-1969Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN -
 GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN -
 LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER -
 CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET
 Mlle MATHIEU

PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	MM. HADNI	Physique
VEILLET	Biologie Animale	*BASTICK	Chimie
BARRIOL	Chimie Théorique	DUCHAUFOR	Pédologie
BIZETTE	Physique	GARNIER	Agronomie
GUILLIEN	Electronique	NEEL	Chimie Organique
LEGRAS	Mécanique Rationnelle		Industrielle
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMAR	Calcul Différentiel et
HILLY	Géologie		Intégral
LE GOFF	Génie Chimique	LEVISALLES	Chimie Organique
SUHNER	Physique Expérimentale	Mme HERVE	Méthodes Mathématiques de
CHAPON	Chimie Biologique		la physique
HEROLD	Chimie Minérale	MM. FELDEN	Physique
	Industrielle	*GOSSE	Mécanique Physique
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
*MALAPRADE	Chimie	HORN	Physique (1er cycle)
MANGENOT	Botanique	*ROCCI	Géologie
GAYET	Physiologie	Mme LUMER	Mathématiques
		N...	Chimie Biologique
		N...	Mécanique Appliquée

(*) Professeur titulaire à titre personnel



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551914_0015

MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BASTICK	Chimie PC EPINAL	MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
MM.	GUDEFIN	Physique	JURAIN	Géologie CBG
	VUILLAUME	Psychophysiologie	RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
	FRENTZ	Biologie Animale	VILLERMAUX	Génie Chimique
	MARI	Chimie (ISIN)	METCHE	Biochimie Appliquée (brasserie)
	AUROUZE	Géologie	PAIR	Mathématiques Appliquées
	DEVIOT	Physique du Solide	BAUMANN	Physique (1er cycle)
	FLECHON	Physique PC	DURAND	Physique
Mlle	HUET	Mathématiques CBG	GRANGE	Physique (ISIN)
MM.	VIGNES	Métallurgie	DEPAIX	Probabilités et Statistiques
	BALESDENT	Thermodynamique Chimique Appliquée (ENSIC)		
	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)	N...	Mécanique des Fluides (ISIN)
	JANOT	Physique PC EPINAL	N...	Mécanique (ISIN)
	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles	N...	Mathématiques
	MAINARD	Physique MP	N...	Mathématiques PC
	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)	N...	Mathématiques CBG
	MARTIN	Chimie PC	N...	Physiologie Animale
	PAULMIER	Mécanique Expérimentale	N...	Mathématiques MP
	PROTAS	Minéralogie	N...	Exploitation minière (ENSMIN)

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué sous la direction de M. TURPIN, Professeur associé à la Faculté des Sciences de NANCY, dans le laboratoire de Métallurgie de M. VIGNES, Maître de Conférences, à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à M. TURPIN, pour la formation qu'il nous a donnée et pour la confiance qu'il a placée en nous.

Nous prions M. DAVOINE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné et pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à M. VIGNES pour son accueil bienveillant et son souci constant de mettre à notre disposition tous les moyens de son laboratoire.

Nous remercions M. ROCQUET, Directeur à la SOCIETE LORRAINE DE LAMINAGE CONTINU, et M. MARGERIE, Chef de la Division des Fontes au Centre Technique des Industries de Fonderie, d'avoir bien voulu participer à notre jury.

Nous tenons à remercier très vivement la SOCIETE DES ACIERIES DE LORRAINE et la SOCIETE LORRAINE DE LAMINAGE CONTINU pour l'aide qu'elles nous ont généreusement accordée.

Nous n'oublierons pas M. PRELOT qui nous a assisté dans nos expériences, le personnel technique et administratif et tous nos camarades du laboratoire de Métallurgie à qui nous adressons notre amical souvenir.

PLAN

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	2
1.1 - Structures et mécanismes de solidification des fontes eutectiques	2
1.1.1 - Fontes grises à graphite lamellaire.....	2
1.1.2 - Fontes grises à graphite fin.....	3
1.1.3 - Fontes à graphite sphéroïdal.....	3
1.1.4 - Fontes blanches.....	4
1.2 - Modification des structures.....	4 et 5
1.2.1 - Influence de la vitesse de solidification.....	5
1.2.2 - Rôle des impuretés.....	6
1.3 - Système binaire fer-carbone.....	7
1.3.1 - Diagramme d'état et points eutectiques.....	7
1.3.2 - Solidification stable ou métastable.....	7 à 10
1.4 - Conclusions.....	10
<u>2 - ETUDE EXPERIMENTALE</u>	11
2.1 - Préparation des alliages.....	11
2.1.1 - Purification du fer.....	11 à 15
2.1.2 - Purification du nickel.....	15 et 16
2.1.3 - Elaboration des alliages.....	16

	<u>Pages</u>
2.2 - Détermination des compositions eutectiques.....	17
2.2.1 - Principe.....	17 et 18
2.2.2 - Etude théorique.....	19 à 21
2.2.3 - Procédure expérimentale.....	22
2.2.4 - Application aux eutectiques Fe-C et Fe-Fe ₃ C.....	23
2.2.5 - Application aux eutectiques Ni-C et Co-C.....	23 à 27
2.2.6 - Application au système ternaire Fe-C-Si.....	27 à 30
2.3 - Solidification unidirectionnelle.....	30
2.3.1 - Choix des techniques.....	30 et 31
2.3.2 - Four à résistance.....	31 à 33
2.3.3 - Four à induction.....	33 et 34
2.4 - Conclusions.....	35
3 - <u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	36
3.1 - Eutectique austénite-cémentite.....	36
3.1.1 - Structures de solidification unidirectionnelle.....	36 à 40
3.1.2 - Variations de λ en fonction de R.....	40 à 42
3.2 - Transition entre les solidifications dans le système stable et dans le système métastable.....	43
3.3 - Eutectique austénite-graphite.....	44
3.3.1 - Observations préliminaires.....	44 à 46
3.3.2 - Structure des alliages purs.....	46 à 50
3.3.3 - Influence des impuretés sur la structure.....	51 à 53
3.3.4 - Essais d'obtention d'une structure régulière dans les alliages impurs.....	53 à 55
3.3.5 - Expérience comparative sur un alliage nickel-graphite....	55 et 56
3.3.6 - Essai mécanique.....	56

	<u>Pages</u>
3.4 - Discussion.....	56
3.4.1 - Croissance eutectique des alliages purs.....	57
3.4.2 - Croissance eutectique des alliages impurs.....	58 à 60
3.4.3 - Formation du graphite sphéroïdal.....	60
<u>CONCLUSIONS</u>	61
<u>ANNEXE 1</u>	62 et 63
<u>ANNEXE 2</u>	64
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	65 à 68

INTRODUCTION

On peut définir les fontes comme des alliages ferreux riches en carbone et présentant une transformation eutectique pseudo-binaire au cours de la solidification. Les fontes industrielles sont des alliages très complexes qui contiennent, outre le fer et le carbone, de nombreux éléments à des teneurs pouvant atteindre quelques pour cent. Aussi leur substitue-t-on souvent des modèles d'étude simplifiés, les alliages binaire Fe-C et ternaire Fe-C-Si.

Les propriétés des fontes sont essentiellement déterminées par la nature et la structure de l'eutectique qui occupe la plus grande partie, sinon la totalité, de leur volume. Si l'eutectique fer-cémentite présente un intérêt industriel limité, les conditions de formation du graphite des fontes grises ont suscité de nombreuses recherches car leurs propriétés mécaniques dépendent étroitement du type de graphite obtenu. Mais la littérature pléthorique et souvent technologique consacrée aux fontes grises laisse subsister de nombreuses lacunes et imprécisions sur des points fondamentaux.

Les mécanismes de germination sont pratiquement inconnus et les modes de croissance des divers types de graphite, plus particulièrement de surfusion et sphéroïdal, sont encore très discutés. La dualité du système fer-carbone, stable et métastable, complique l'étude des phénomènes et certaines impuretés modifient considérablement les structures. Tous ces problèmes ont déjà été largement étudiés, mais les observations effectuées sur les alliages impurs ou complexes n'ont pas permis d'atteindre les mécanismes élémentaires.

Depuis quelques années, la solidification contrôlée de métaux de haute pureté a largement contribué à la connaissance des phénomènes de solidification et les structures orientées des alliages eutectiques sont un des résultats les plus importants issus de cette nouvelle technique. Cependant, les eutectiques fer-carbone restent en retard sur l'évolution générale et constituent même une exception parmi les autres alliages eutectiques : les solidifications unidirectionnelles ne produisent pas de structure fer-graphite régulière et les alliages fer-cémentite orientés n'obéissent pas aux mêmes lois que les autres eutectiques.

Nous avons donc estimé nécessaire d'étudier la solidification des alliages eutectiques fer-carbone purs à l'aide des techniques nouvelles pour essayer d'apporter quelques éléments nouveaux permettant de mieux expliquer les phénomènes intervenant pendant la solidification des fontes. A cet effet, nous avons défini des conditions expérimentales permettant l'étude systématique de l'influence spécifique de paramètres importants tels que la vitesse de solidification, le gradient de température et les impuretés. Nous avons aussi abordé l'étude d'alliages eutectiques semblables afin de comparer et, éventuellement, généraliser les résultats.

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous ne voulons pas présenter ici une revue exhaustive de la littérature se rapportant aux fontes. Nous rappellerons seulement l'état actuel des connaissances sur quelques points précis pouvant aider à la compréhension des phénomènes qui gouvernent leur solidification. Nous décrirons les diverses structures observées et nous exposerons les principaux mécanismes proposés pour expliquer leur formation. Nous envisagerons aussi l'influence de paramètres importants, comme la vitesse de solidification et la présence d'impuretés. Enfin, nous réserverons un paragraphe aux alliages binaires fer-carbone dont le diagramme d'état sert de base aux études sur les fontes et dont les eutectiques sont le principal objet de notre travail.

1.1 - Structures et mécanismes de solidification des fontes eutectiques

Les fontes peuvent présenter simultanément plusieurs aspects structuraux souvent très complexes. Il est cependant possible de définir quelques types simples dont dérivent les structures réellement observées.

1.1.1 - Fontes grises à graphite lamellaire

L'aspect le plus couramment observé, type A de la classification ASTM, est celui de lamelles de graphite distribuées uniformément et sans orientation préférentielle dans une matrice ferritique ou perlitique. Les graphites de type B, en rosette, et C ne diffèrent pas fondamentalement du type précédent.

Les lamelles de graphite, apparemment individualisées, forment en réalité un véritable réseau ramifié au sein de la cellule eutectique (1) ; ceci a été vérifié par polissages successifs (2), par attaque profonde (3) et plus récemment par balayage en microscopie électronique (4). Les solidifications unidirectionnelles n'ont pas permis d'obtenir de structures régulières, mais ont seulement produit une légère orientation des lamelles parallèlement à la direction moyenne de croissance (2, 5, 6).

La croissance du graphite eutectique lamellaire est toujours précédée d'une formation d'austénite, sous forme de dendrites dans les alliages hypoeutectiques ou d'un halo austénitique entourant les cristaux primaires de graphite hypereutectique (7). Mais le mécanisme de germination de l'eutectique reste pratiquement inconnu. Il semble seulement que les sites les plus favorables soient proches de l'interface austénite-liquide où le rejet de carbone enrichit le liquide (8).

Des expériences de trempe en cours de solidification ont montré que le graphite lamellaire croît en avant de l'interface solide-liquide, l'extrémité de la lamelle étant au contact du liquide et ses faces latérales partiellement couvertes d'austénite (9). LAKELAND (2) attribue la grande irrégularité du graphite à des changements locaux de composition et de gradient de température ou aux courants de convection qui modifieraient la direction de croissance et déformeraient les lamelles projetées dans le liquide. Mais toutes les hypothèses sont permises car les preuves expérimentales manquent.

1.1.2 - Fontes grises à graphite fin

Le graphite fin, dit "de surfusion", correspond au type D de la classification ASTM. Il se distingue essentiellement par la petite taille des lamelles, souvent courtes et épaisses, qui le constituent. Des études très récentes (4, 10) ont montré la continuité spatiale du graphite qui prend dans certains alliages un aspect de tiges plutôt que de lamelles (10).

Certains auteurs considéraient que le graphite fin se formait après la solidification, par décomposition de cémentite eutectique (11). Mais la formation du graphite de surfusion directement à partir du liquide est actuellement nettement prouvée (12).

1.1.3 - Fontes à graphite sphéroïdal

Le graphite peut précipiter sous forme de sphéroïdes dans les alliages Ni-C et Fe-C-Si solidifiés rapidement et dans les fontes traitées par le magnésium ou les terres rares. Mais la production de telles fontes, aux caractéristiques mécaniques très intéressantes, reste assez empirique.

Les sphéroïdes de graphite, de diamètre parfois supérieur à cinquante microns, ont un aspect rayonnant nettement visible après un polissage soigné ; cependant, leur structure véritable n'est pas bien connue. MORROGH (13) a proposé un modèle à croissance radiale perpendiculairement aux plans de base hexagonaux du graphite, mais les vérifications expérimentales de cette orientation cristallographique (5, 14) ne sont pas convaincantes. YAMAMOTO (15) a présenté une structure différente où l'aspect rayonnant semble correspondre à des branchements successifs des cristaux de graphite.

Des études par microsonde (16, 18), autoradiographie (16, 17) et microscopie électronique (19) ont révélé la présence de particules contenant l'élément d'addition à l'intérieur des sphéroïdes. Mais ces observations ne constituent pas une preuve de germination hétérogène et le phénomène de germination ne peut suffire à expliquer la formation du graphite sphéroïdal.

Selon MORROGH (20), le graphite sphéroïdal croît directement dans le liquide : initialement au contact du liquide, le sphéroïde s'entoure ensuite d'une couche d'austénite à travers laquelle diffuse le carbone (21). Les autres mécanismes proposés, décomposition de cémentite ou précipitation dans une solution solide sursaturée, sont très improbables (22, 23). HILLERT et LINDBLOM (24) ont expliqué la croissance sphéroïdale par la présence de dislocations vis transformant la croissance latérale des plans hexagonaux en une croissance apparemment normale. SIDORENKO (25) a repris cette théorie et essayé vainement de mettre en évidence les dislocations. Enfin, YAMAMOTO (15) envisage une croissance de type dendritique à structure maclée.

1.1.4 - Fontes blanches

HILLERT et STEINHAUSER (26) ont décrit la structure spatiale de la fonte blanche solidifiée dans des conditions quelconques. Ils en déduisirent une croissance latérale fibreuse (tiges d'austénite dans une matrice de cémentite) perpendiculairement à des plaques primaires de cémentite. Selon leurs déterminations radiocristallographiques, les plaques primaires seraient parallèles au plan (001) et se solidifieraient préférentiellement dans la direction (100) du réseau orthorhombique de la cémentite. RICKARD et HUGHES (27) ont distingué deux types de structure des fontes blanches : la structure lédéburitique, à tiges ou globules d'austénite dans une matrice de cémentite, et la structure en plaques, à grandes lamelles primaires de cémentite. Enfin, les expériences récentes de solidification unidirectionnelle d'alliages eutectiques Fe-Fe₃C ont toujours donné une structure lamellaire (5, 6, 28), ce qui semble normal puisque les proportions volumiques des phases solides sont voisines de 0,50 à la température eutectique ; cependant, les lamelles restent très imparfaites par rapport à celles des autres eutectiques lamellaires.

Il semble acquis que l'austénite ne serve pas de germe à la cémentite (29) mais la possibilité de germination de l'austénite par la cémentite n'est pas démontrée.

Une croissance très rapide de la cémentite après sa germination, justifiée par la forte recalescence observée sur les courbes d'analyse thermique, expliquerait la formation de plaques au lieu de lédéburite dans les alliages très surfondus (27). De son côté, HILLERT (30) soutient que seule la croissance latérale ressemble à un processus "coopératif" véritable et que la croissance marginale en plaques domine parce qu'elle n'est pas gouvernée par la seule diffusion ; en particulier, les plaques de cémentite croîtraient en avant de l'interface solide-liquide.

1.2 - Modification des structures

Il est difficile de déterminer le rôle exact des différents paramètres responsables des structures de solidification des fontes. Les expériences anciennes peuvent difficilement être exploitées car les conditions sont toujours différentes ou mal définies : alliages impurs de compositions variables et conditions de solidification quelconques.

La technique de solidification unidirectionnelle remédie partiellement à ces défauts et son application récente aux alliages fer-carbone a permis d'étudier plus particulièrement l'influence de la vitesse de solidification sur les structures eutectiques.

Les nombreuses observations de l'action des impuretés contribuent relativement peu à la connaissance des mécanismes de formation et de modification de structures. Dans ce domaine, plus qu'ailleurs, on reste au stade des hypothèses.

Nous ne considérerons pas ici le rôle des deux autres paramètres, le gradient de température et l'histoire du bain liquide ; le premier parce qu'il est difficile, sinon impossible, à mesurer à l'endroit où il prend toute son importance, c'est-à-dire à l'interface, et le second car il n'est qu'un paramètre "aveugle" à valeur toute relative. Ce dernier paramètre serait utilement remplacé par la connaissance de l'état structural des alliages liquides malheureusement peu accessible.

1.2.1 - Influence de la vitesse de solidification

On sait depuis longtemps que les grandes lamelles de graphite se forment dans les fontes solidifiées lentement et que le graphite fin correspond à un refroidissement plus rapide. Les grandes vitesses de refroidissement favorisent la solidification métastable à tel point qu'on a parfois douté de la possibilité d'obtenir l'eutectique fer-carbone pur sous forme graphitique.

Quand la vitesse de solidification R augmente, les grandes lamelles de graphite obtenues pour les faibles valeurs de R (quelques millimètres/heure) s'affinent. Le passage du graphite lamellaire au graphite de surfusion semble discontinu puisque les deux types peuvent coexister dans le même échantillon ; ceci suggère des mécanismes de solidification différents (30). Aux grandes valeurs de R (quelques centaines de millimètres/heure) on peut rencontrer du graphite sphéroïdal dans des alliages Fe-C-Si (31) ; l'eutectique Ni-C pur présente le même phénomène (32).

Plusieurs théories (33, 35) de la croissance des eutectiques lamellaires et fibreux aboutissent à une relation entre la distance interlamellaire ou intertige λ et la vitesse de solidification R du type $\lambda R^{0,5} = \text{cte}$. De plus, tous les auteurs réussissent à retrouver expérimentalement des relations comparables $\lambda R^n = \text{cte}$ avec n voisin et parfois inférieur à 0,50 (36). Des mesures semblables effectuées sur des alliages eutectiques Fe-C et Fe-Fe₃C solidifiés unidirectionnellement ont donné des valeurs de n respectivement égales ou voisines de 0,50 et 0,35 (2, 5, 6, 28, 37, 38). Mais la grande dispersion des résultats et le caractère arbitraire d'une mesure de λ pour une structure aussi irrégulière que celle du graphite diminue beaucoup l'intérêt de ces résultats. Néanmoins, l'écart assez net entre les valeurs correspondant au graphite lamellaire et au graphite de surfusion confirmerait l'existence de deux mécanismes de solidification différents. Enfin, l'imprécision des déterminations de λ ne suffit pas à expliquer l'écart entre la valeur théorique 0,50 et les valeurs expérimentales 0,34 - 0,35 et 0,38 adoptées pour n dans le cas de Fe-Fe₃C.

1.2.2 - Rôle des impuretés

Nous ne citons ici que quelques exemples caractéristiques et importants de modification des structures des fontes par les impuretés ou éléments d'addition.

Des traces de soufre (0,001 - 0,01 % S) suffisent à provoquer la formation d'une structure colonie (2) sans toutefois modifier sensiblement λ (39) ; de plus fortes teneurs ($> 0,01$ % S) rendent le graphite plus grossier et très irrégulier (2,39).

L'oxygène aurait une action analogue, peut-être combinée à celle du soufre. La fusion sous vide modifie les caractéristiques structurales, et par conséquent mécaniques, des alliages Fe-C-Si qui présentent alors un graphite fin et compact qui correspondrait à une désoxydation et à une désulfuration (37).

Certains éléments, comme le magnésium, le cérium et le lanthane, sont de puissants agents sphéroïdisants. MINKOFF (40) décrit l'action du lanthane de la façon suivante : les atomes de lanthane, absorbés, créent des trous dans les lamelles de graphite et entraînent, quand la teneur augmente, un branchement des cristaux qui aboutit finalement à une forme sphéroïdale.

En présence de plomb, le carbone précipite parfois selon une structure de WIDMANSTATTEN, mais on ne sait pas si ce type de graphite se forme à la solidification ou ultérieurement en phase solide (4).

Le mode de solidification, stable ou métastable, est nettement influencé par la présence de certains éléments. Ceux dits graphitisants (Si, Cu, Ni, etc.) accroissent l'écart entre les températures eutectiques stable et métastable, et inversement les éléments carburisants (Cr, V, etc.) le diminuent (41).

En effet, l'étude expérimentale des microségrégations a montré que les éléments graphitisants (Si, Co, Ni, Cu) ont une ségrégation inverse dans l'eutectique stable et directe dans l'eutectique métastable, tandis que les éléments carburigènes (Ti, V, Cr) ségrègent directement dans le système stable et inversement dans le système métastable (42).

1.3 - Système binaire fer-carbone

Les descriptions du comportement des fontes se font généralement en se référant au système binaire fer-carbone. On utilise la notion de carbone équivalent pour estimer le caractère hypo ou hypereutectique d'une fonte. Cette grandeur est définie par la formule suivante :

$$C. E. = \% C + A.\% X$$

où C. E. = carbone équivalent

% C = teneur en carbone

% X = teneur en élément X

A = coefficient dépendant de la nature de X

Elle ne saurait remplacer les diagrammes d'état ternaires qui restent mal connus.

Les alliages binaires purs peuvent se solidifier selon les systèmes stable Fe-C et métastable Fe-Fe₃C dans des conditions expérimentales apparemment identiques. Cette dualité de comportement, difficile à maîtriser, contribue à la méconnaissance des diagrammes d'état et crée un problème de transition entre les deux types de solidification.

1.3.1 - Diagramme d'état et points eutectiques

Le diagramme d'état fer-carbone est bien connu dans sa partie riche en fer (figure 1) et les résultats d'une enquête internationale récente auprès des associations de Fonderie montrent un assez bon accord sur les coordonnées des points eutectiques (43). Mais les précisions adoptées, jusqu'à $\pm 0,01$ % C pour la composition eutectique stable, surprennent si on consulte les ouvrages originaux dont ces valeurs sont déduites. Nous avons reporté sur la figure 2 les points expérimentaux correspondants ; leur grande dispersion ne justifie pas la précision des coordonnées admises actuellement, 4,25 % C - 1 153° C pour Fe-C et 4,30 % C - 1 147° C pour Fe-Fe₃C (53, 54). Ce dernier point reste particulièrement incertain car le liquidus hypereutectique métastable est totalement inconnu.

1.3.2 - Solidification stable ou métastable

HILLERT (55) explique la formation de cémentite lors d'un refroidissement rapide en considérant les positions relatives des courbes de liquidus extrapolées en dessous des températures eutectiques (figure 3).

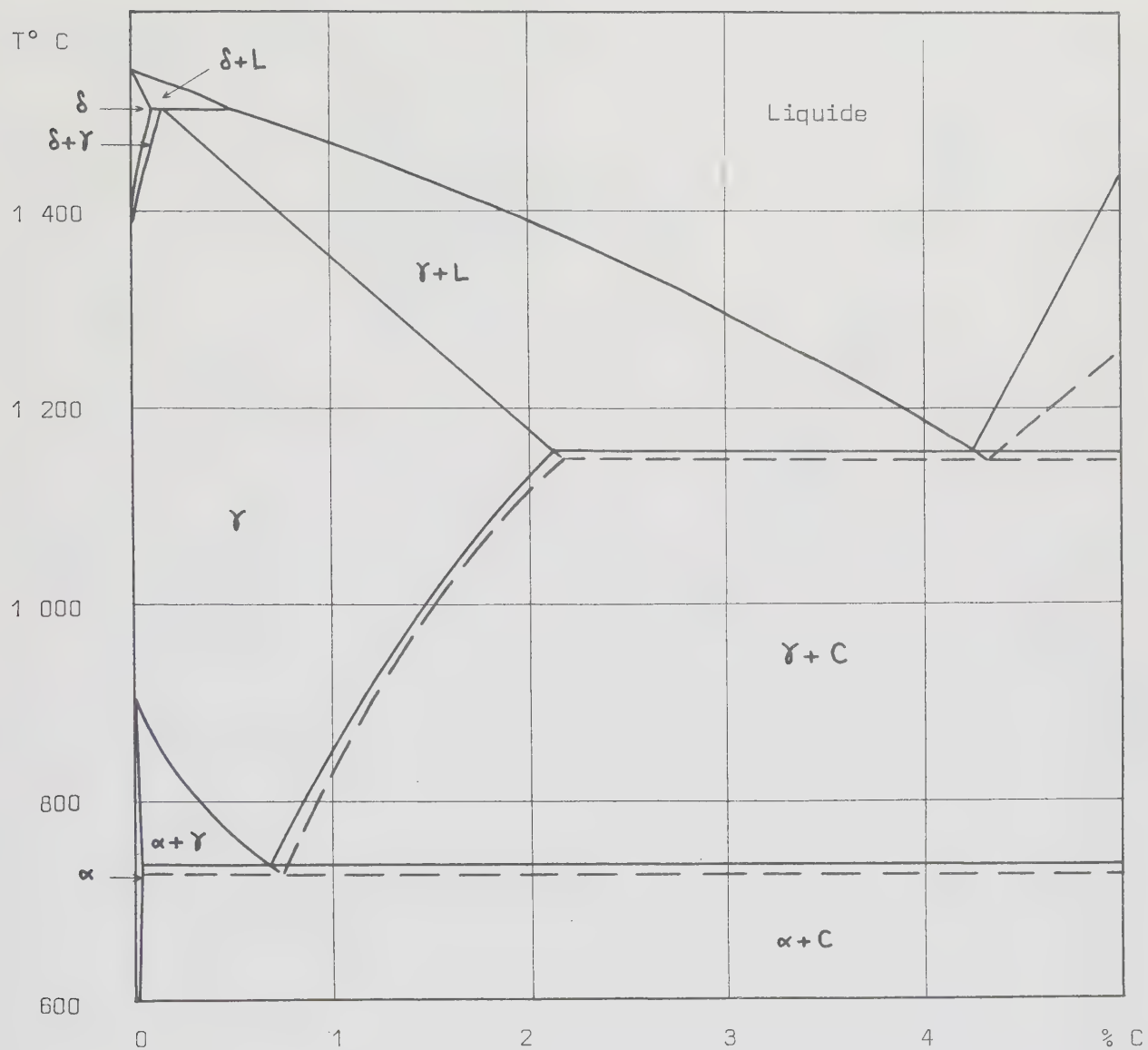


Figure 1

Diagramme d'état fer-carbone

— système stable Fe-C

- - - système métastable Fe-Fe₃C

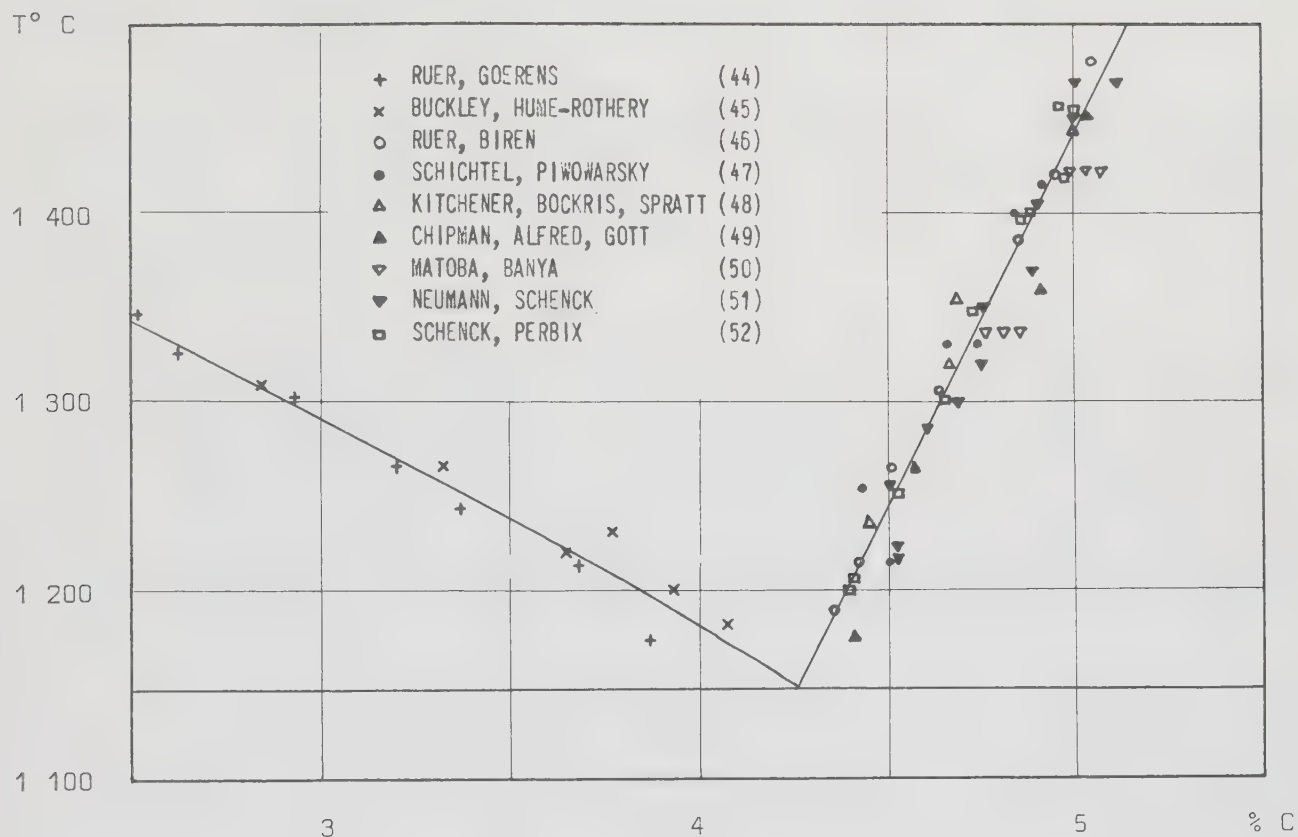
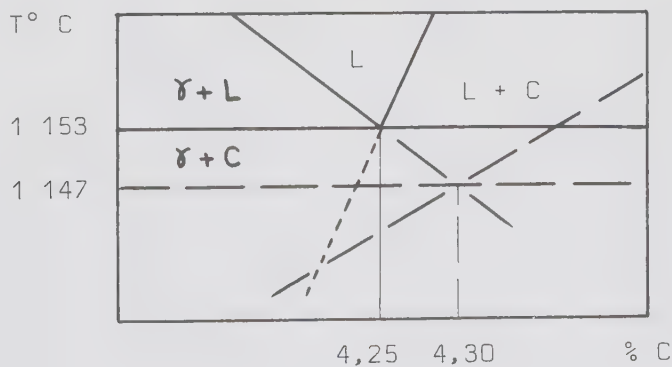


Figure 2

Déterminations expérimentales du diagramme Fe-C au voisinage du point eutectique.

Figure 3

Positions relatives des systèmes stable ——— et métastable ——— au voisinage des points eutectiques.



Si le refroidissement est lent, le graphite précipite avant que le liquide n'atteigne la saturation en cémentite. Mais lorsque la température devient inférieure à celle de l'eutectique métastable, la saturation par rapport à la cémentite apparaît et augmente plus vite que celle par rapport au graphite, d'où formation d'eutectique blanc.

LOHBERG et ROHRIG (56) ont essayé de déterminer des vitesses critiques de refroidissement, inférieure et supérieure, en dessous et au-dessus desquelles la solidification serait nécessairement grise et blanche. Mais les valeurs critiques diffèrent selon les conditions expérimentales (5, 6, 28, 56).

1.4 - Conclusions

On peut caractériser la connaissance des fontes comme une somme d'observations souvent inexpliquées et dont la synthèse est actuellement impossible. Les résultats et les théories partielles largement admis manquent souvent de précision ou de preuves et de nombreux phénomènes restent inexpliqués. Nous reconnaissons les difficultés inhérentes au comportement anormal des alliages fer-carbone et les problèmes techniques posés par l'étude de la solidification à haute température. Mais l'absence d'étude sur des alliages très purs nous semble d'autant plus grave que des traces d'impuretés peuvent modifier considérablement la structure du graphite (57).

Nous avons donc essayé de bien définir nos conditions expérimentales en précisant les compositions eutectiques, en élaborant des alliages de très haute pureté et en utilisant la technique de solidification unidirectionnelle contrôlée. Nous avons considéré l'influence de quelques paramètres : la vitesse de solidification, la pureté et le gradient de température, et nous nous sommes intéressés également, à titre de comparaison, aux alliages Fe-C-Si, Ni-C, Co-C et Ni-Ni₃B.

2 - ETUDE EXPERIMENTALE

Nous n'avons pas utilisé de techniques vraiment nouvelles. L'originalité de notre travail tient essentiellement dans l'application de certaines méthodes à l'étude des eutectiques fer-carbone et d'alliages semblables.

Des auteurs ont solidifié unidirectionnellement des alliages fer-carbone eutectiques "purs" élaborés à partir de fer ARMC0 (5), électrolytique (6) ou ex-carbonyle (2) contenant environ 99,95 % Fe. Cette pureté est nettement insuffisante pour étudier des alliages qu'une teneur de 0,001 % S suffit à modifier (57). Nous avons donc essayé d'élaborer des alliages de haute pureté en purifiant le fer et le nickel par fusion de zone.

Nous avons déjà montré l'imprécision des points eutectiques du diagramme fer-carbone. Nous avons jugé utile de les redéterminer directement, par la méthode de fusion de zone dont nous avons acquis une certaine pratique à l'occasion de la purification des métaux. Nous avons également appliqué la méthode aux alliages Ni-C, Co-C et Fe-C-Si pour vérifier quelques points particuliers des diagrammes d'état.

Nous avons conçu deux appareils de solidification unidirectionnelle en nous inspirant de réalisations antérieures. Nos montages expérimentaux restent cependant des prototypes adaptés aux moyens disponibles et possédant quelques défauts que nous dénoncerons plus loin.

2.1 - Préparation des alliages

Nous disposons de fer électrolytique en plaquettes à 99,93 % Fe et de nickel en morceaux à 99,5 % Ni et ultérieurement en barreau à 99,9 % Ni. Nous avons légèrement amélioré leur pureté par une fusion sous vide au four à bombardement électronique, mais cette opération n'élimine pas entièrement quelques impuretés très importantes comme le soufre et l'oxygène.

2.1.1 - Purification du fer

Le fer a déjà été purifié par fusion de zone selon différentes techniques : chauffage par induction haute fréquence, en atmosphère d'argon ou d'hydrogène purifié, sur nacelle métallique refroidie (58), sur nacelle de chaux (59) ou sans creuset (60), et chauffage par bombardement électronique sous vide sans creuset (61). Phosphore, soufre et oxygène s'éliminent particulièrement bien (58 - 60).

Désirant purifier des barreaux de fer d'au moins 10 mm de diamètre et disposant d'un générateur à induction haute fréquence de 450 kHz - 10 kW, nous avons choisi la fusion de zone flottante. En effet, nous ne pouvions pas nous procurer de nacelles réfractaires suffisamment pures et le générateur n'était pas assez puissant pour utiliser une nacelle métallique refroidie.

Notre appareil possède les caractéristiques suivantes (figure 4) :

- Barreaux de fer à purifier $\varnothing$ 10 à 12 mm
- Enceinte en tube VYCOR $\varnothing$ 26 - 30 mm
- Spire inductive fixe
- Ensemble enceinte-barreau mobile par vis-sans-fin débrayable (mouvement descendant à 45 mm/h)
- Rotation de la partie inférieure du barreau (15 tr/mn) favorisant l'homogénéisation de la goutte liquide et confirmant la fusion du métal à coeur
- Atmosphère d'hydrogène purifié par catalyseur DEOXO suivi d'une colonne absorbante (amiante sodé, chlorure de calcium, anhydride phosphorique et perchlorate de magnésium)



Figure 4 : Appareil de fusion de zone flottante

Nous fondons sous vide (10^{-5} torr environ), au four à bombardement électronique, des plaquettes de fer électrolytique pour obtenir des barreaux, régularisés par tournage puis soudés à des tiges support en fer pur : nous réalisons cette soudure directement dans l'appareil de fusion de zone. La tige-support inférieure est liée par roulements à bille à la tête de four (mouvement de rotation) et la tige supérieure peut coulisser et tourner dans un joint d'étanchéité.

La régularité de progression du front de solidification déterminant l'efficacité de la purification, nous essayons de déplacer à vitesse constante la goutte de métal liquide haute d'environ 8 mm. Deux sortes d'incidents peuvent perturber le régime permanent : un grossissement exagéré de la goutte liquide avec risque de chute et une solidification à coeur aggravée par la rotation de la partie inférieure du barreau. Parmi les causes d'incidents, nous relevons surtout l'instabilité de la puissance de chauffage et le fait que le régime permanent n'est pas atteint, ce qui entraîne des variations de la puissance nécessaire.

Une surveillance continue permet de limiter les effets de perturbations et par expérience nous avons acquis un certain "art" : nous prévoyons les incidents par simple observation visuelle de la goutte liquide et les prévenons en changeant la puissance de chauffage et en modifiant la géométrie de la zone fondue par déplacement de la tige-support supérieure.

Nous réalisons ainsi des barreaux de fer à diamètre presque constant et à bel aspect de surface, solidifiés très régulièrement (figure 5).

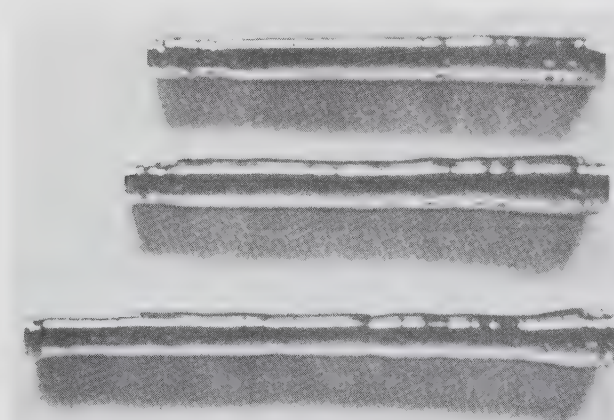


Figure 5 : Barreaux de fer purifiés
par fusion de zone flottante

Elément	Fer électrolytique		Fer électrolytique refondu sous vide [*]	Fer de zone fondue [*]	Alliage Fe-C très pur [*]
	Spécification fournisseur	Analyse IRSID			
(Analyses effectuées par le Département Matériaux de l'ONERA)					
C	≤ 60	60	20	5	
P	≤ 40		4	0,05	3
Si	≤ 50		6	0,5	15
S	≤ 70		90	0,4	4
Mn	≤ 80	40	0,2	0,3	0,9
Cu	≤ 10	≤ 20	0,1	0,5	1,5
Cr		≤ 10	0,9	10	3
G	500	500	350 $\pm$ 50 _{***}	25 $\pm$ 10 _{***}	31 $\pm$ 10 _{***}
N	100		13 $\pm$ 3 _{***}	3 $\pm$ 1 _{***}	≤ 2 _{***}
H	60		≤ 2 _{***}	3 $\pm$ 1 _{***}	4 $\pm$ 2 _{***}
As			3	0,1	4
Zn			10	≤ 0,07	0,06
Sn			≤ 0,2	≤ 0,2	0,2

Tableau 1

Composition du fer utilisé (teneurs en p. p. m.)

^{*} analyse par spectrographie de masse^{**} analyse par chromatographie en phase gazeuse

La fusion préalable sous vide élimine partiellement quelques impuretés (H, N, Mn, Sn, Cu) mais enlève peu d'oxygène au fer électrolytique (62). La fusion de zone sous hydrogène diminue notablement les teneurs en As, Zn, S, P, Si, N, C et O comme on peut le voir au tableau 1 qui illustre l'évolution de la pureté de notre fer. Nous n'obtenons pas un niveau d'oxygène aussi bas que les autres auteurs (58, 59), mais une contre-analyse effectuée par la même méthode dans un autre laboratoire donne une teneur de 7 p. p. m. Nous devons cependant préciser que les analyses spectrographiques de l'oxygène dans nos barreaux de fer de fusion de zone flottante ont révélé une forte ségrégation radiale. Nous pouvons aussi remarquer que la méthode de dosage de l'oxygène par fusion sous vide ou gaz porteur est la seule reproductible et qu'elle permet d'atteindre le p. p. m.

2.1.2 - Purification du nickel

Nous n'avons pas réussi à pratiquer la fusion de zone flottante du nickel avec l'appareil servant à la purification du fer. Nous ne parvenions pas à maintenir la goutte de métal fondu en équilibre assez stable, probablement à cause de la faible tension superficielle du nickel liquide. Disposant ultérieurement d'un générateur plus puissant que le précédent (475 kHz - 14 kW) et désirant nous affranchir de la contrainte de surveillance constante imposée par la fusion de zone flottante, nous avons réalisé un montage horizontal (figure 6). Nous avons préféré une nacelle de métal refroidi (63) moins fragile et plus facilement réalisable qu'une nacelle de chaux (64).

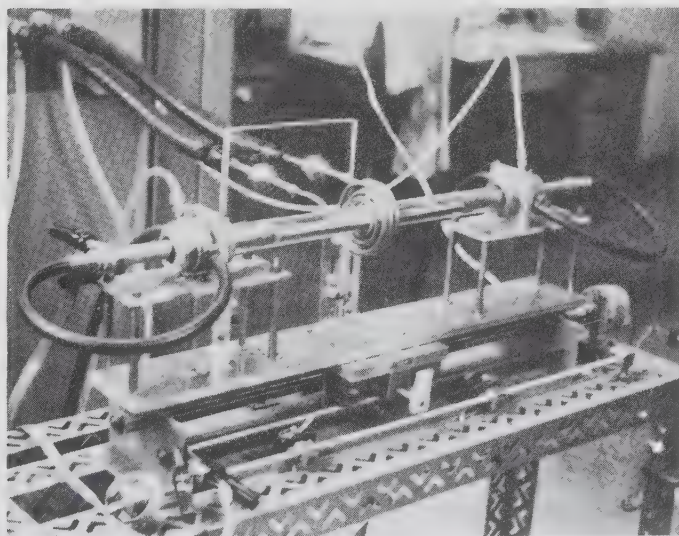
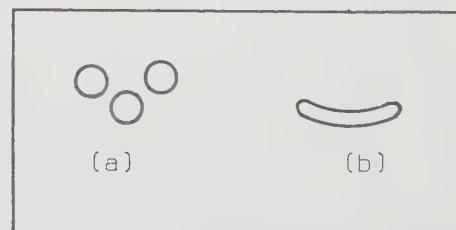


Figure 6 : Appareil de fusion de zone sur nacelle métallique refroidie

Nous utilisons deux nacelles de cuivre refroidies par circulation d'eau. L'une, constituée de trois tubes $\varnothing$ 3 - 5 mm parallèles et espacés de 2 mm (figure 7 a), sert à la fusion du fer. Le nickel liquide coulant par l'espace séparant les tubes de la nacelle décrite ci-avant, nous le fondons dans une nacelle pleine formée de deux demi-tubes concentriques soudés (figure 7 b).

Figure 7

Section des nacelles refroidies.



La solidification est assez irrégulière à cause des refroidissements rapides au contact du cuivre lorsque le liquide s'affaisse brusquement. Nous compensons cet inconvénient par le nombre de passages. Nous effectuons habituellement huit passages à 60 mm/h sous hydrogène purifié sur des barreaux ayant environ 10 mm de diamètre et 140 mm de long pour une zone liquide de 20 à 30 mm.

2.1.3 - Elaboration des alliages

Nous préparons des lingots d'environ 80 gr d'alliage au four à induction, en creusets d'alumine frittée à 99,5 % Al_2O_3 , sous atmosphère d'argon séché et purifié par passage sur des copeaux de magnésium à 450° C.

Nous introduisons le carbone sous forme de poudre de graphite à moins de 2 p. p. m. de cendres et en quantité légèrement supérieure à l'eutectique pour compenser les pertes par projections ou dépôt sur les parois du creuset. Nous découpons les lingots en morceaux que nous tournons à un diamètre légèrement inférieur à celui des creusets de solidification unidirectionnelle.

D'après les résultats d'analyses donnés au tableau 1, ces manipulations contaminent un peu nos échantillons. Mais les teneurs en soufre et en oxygène restent très inférieures à celles du fer électrolytique de départ. La teneur en oxygène assez élevée (31 p. p. m.) de l'alliage Fe-C très pur ne correspond pas nécessairement à la composition de l'alliage liquide. En effet, FUWA et ses collaborateurs ont observé une différence importante de teneur en oxygène entre les alliages solidifiés rapidement en lédéburite et ceux solidifiés lentement avec formation de graphite lamellaire à partir du même bain liquide (65). Cette remontée de la teneur en oxygène dans les alliages gris, pouvant atteindre 30 p. p. m., est mal expliquée et correspondrait à une adsorption par les lamelles de graphite.

2.2 - Détermination des compositions eutectiques

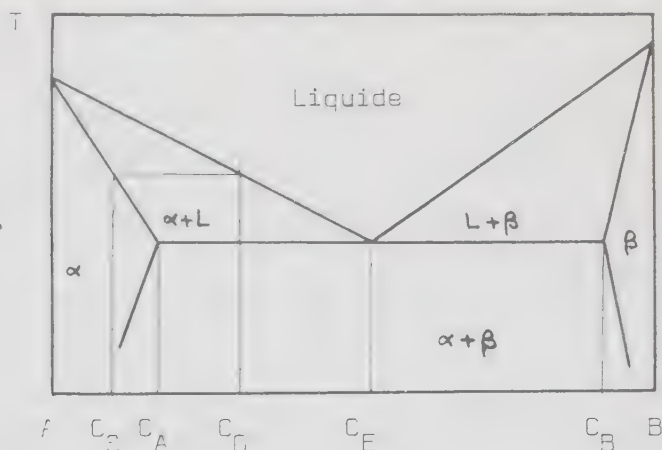
2.2.1 - Principe

Selon les méthodes traditionnelles d'étude, on obtient indirectement la composition eutectique par intersection des courbes de liquidus et du palier eutectique déterminés par analyse thermique. Cela nécessite de nombreuses mesures affectées d'importantes causes d'erreurs. Au contraire, la fusion de zone permet la détermination directe de la composition eutectique d'un alliage à deux ou plusieurs constituants (66).

Un passage de zone fondue à travers un barreau d'alliage binaire de composition C_0 et présentant un eutectique (figure 8) appauvrit la tête en B et enrichit la queue qui tend vers la composition eutectique. Un nombre suffisant de passages rend la queue du barreau eutectique, ce qui est confirmé par analyse thermique (66) ou par l'existence d'un palier sur la courbe représentant la variation de composition le long du barreau.

Figure 8

Système binaire à eutectique.



Plusieurs auteurs ont ainsi déjà vérifié, corrigé ou déterminé des compositions eutectiques binaires et ternaires (66 - 73) et même mis en évidence l'existence d'un point eutectique très proche du point de fusion d'un corps pur (68). Nous avons rassemblé ces résultats dans le tableau 2.

YUE et CLARK (67) ont décrit schématiquement (figure 9) la ségrégation obtenue dans des conditions idéales : diffusion infiniment rapide dans le liquide, pas de diffusion dans le solide, pas de difficulté de germination des deux phases.

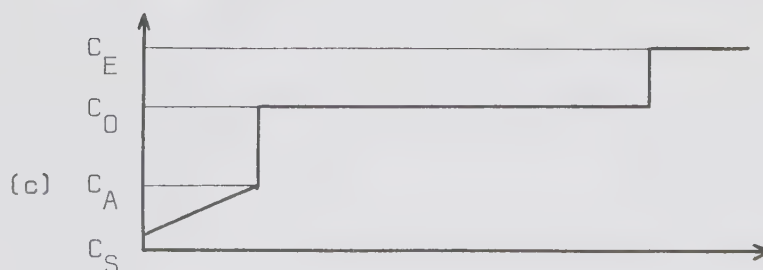
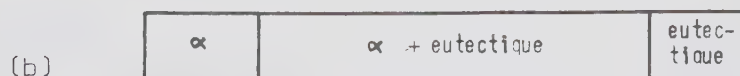
Alliage	Compositions eutectiques admises (52, 53)	Compositions obtenues par fusion de zone	Références
Mg-Al	32,3 % Al	32,2 % Al	67
Mg-Fe	pas d'eutectique	$0,0060 \pm 0,0007$ % Fe	68
Sn-Pb-Cd		49,4 % Sn - 32,3 % Pb	69
		49,35 % Sn - 32,56 % Pb	70
Al-Si	12,7 % Si	$12,6 \pm 0,1$ % Si	71
Zn-Sn-Pb		3,4 % Zn - 65,5 % Sn	71
Al-Al ₃ -Ni	5,7 % Ni	$6,18 \pm 0,05$ % Ni	72
Ni-Ni ₃ B	3,5 % B	3,11 % B	73

Tableau 2

Précédentes déterminations de compositions eutectiques par fusion de zone.

Figure 9

Fusion de zone d'un alliage binaire à eutectique dans des conditions idéales (67).



(a) Structure du barreau après un demi-passage

(b) Structure du barreau après un passage

(c) Distribution du soluté après un passage

2.2.2 - Etude théorique

Nous avons établi un modèle théorique destiné à calculer les variations de composition le long du barreau en fonction du nombre de passages de zone fondue. Notre modèle reprend celui, très simple, de YUE et CLARK, mais en rejetant certaines hypothèses simplificatrices qui nous paraissent trop discutables. Il en diffère essentiellement par l'hypothèse de l'existence d'une couche de diffusion dans le liquide en avant du front de solidification.

Nous considérons un alliage binaire à eutectique tel que le coefficient de partage théorique soit indépendant de la température. Nous supposons également indépendants de la température et de la composition les coefficients de diffusion dans le liquide. Nous supposons l'interface solide-liquide plan. Cette dernière hypothèse devient très discutable lorsque la solidification est biphasée et se déroule à une composition différente de celle de l'eutectique. On observe en effet des dendrites, mais le gradient de température dans le liquide reste tel (par suite du mode de chauffage) que ces dernières ne peuvent pas avancer très loin en avant du front. D'autre part, DAVIS (74) a montré que la présence d'un interface cellulaire augmente notablement le coefficient de ségrégation effectif par rapport à la valeur observée dans le cas d'un interface plan. Notre modèle a donc tendance à sous-estimer la ségrégation, ce qui peut se corriger en utilisant une valeur plus importante du coefficient de partage réel k . Enfin, nous ne tenons pas compte de la diffusion à l'état solide.

Solidification monophasée

Nous adoptons le modèle classique de ségrégation (annexe 1) qui permet de définir un coefficient de partage réel :

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0).e^{-\Delta}}$$

Si nous notons x la position de l'interface, C la composition du solide et C^L celle du liquide, nous avons :

$$C(x) = k.C^L(x) \quad (1)$$

Solidification biphasée

Nous supposons qu'à l'interface le liquide est à la composition eutectique C_E , ce qui nous donne :

$$C^L(x) = C_E.e^{-\Delta} + (1-e^{-\Delta}).C(x) \quad (2)$$

Ces hypothèses nous permettent d'écrire les équations de notre modèle. Nous appelons n le numéro du passage, L la longueur du barreau, l celle de la zone liquide (supposée constante) et R la vitesse de progression du front de solidification. Nous devons distinguer deux parties dans le barreau : celle de $x = 0$ à $x = L-1$ et la queue de $x = L-1$ à $x = L$.

a) $0 \leq x \leq L-1$

Lorsque la zone fondue avance de dx , son bilan matière s'écrit :

$$(C_n(x) - C_{n-1}(x+1)) \cdot dx + l \cdot dC_n^L(x) = 0$$

(en supposant l'épaisseur de la couche limite de diffusion $\delta \ll l$)
d'où les deux équations suivantes :

- Cas monophasé

$$C_n(x) - C_{n-1}(x+1) + \frac{1}{k} \frac{dC_n(x)}{dx} = 0 \quad (3)$$

- Cas biphasé

$$C_n(x) - C_{n-1}(x+1) + \frac{1}{k} \frac{k-k_0}{1-k_0} \frac{dC_n(x)}{dx} = 0 \quad (4)$$

que l'on peut intégrer numériquement avec la condition initiale :

$$C_n^L(0) = \frac{1}{l} \int_0^1 C_{n-1}(x) \cdot dx \quad (5)$$

b) $L-1 \leq x \leq L$

Le bilan matière est modifié et conduit, après intégration directe, aux relations suivantes :

- Cas monophasé

$$C_n(x) = C_n(L-1) \left(\frac{1}{L-x} \right)^{1-k} \quad (6)$$

- Cas biphasé

$$C_n(x) = C_E - (C_E - C_A) \left(\frac{L-x}{L-x_A} \right)^{\frac{k_0(1-k)}{k-k_0}} \quad (7)$$

où l'indice A indique le début de la solidification biphasée.

Nous avons intégré les équations différentielles (3) et (4) par la méthode de RUNGE KUTTA (annexe 2) et effectué les calculs sur ordinateur IBM 1 130.

La figure 10 illustre les résultats obtenus dans le cas d'un alliage fer-carbone de composition initiale 3,5 % C et pour lequel nous avons retenu $k_0 = 0,500$ et $k = 0,575$. Ces courbes théoriques présentent, pour un nombre élevé de passages, la même allure que nos courbes expérimentales (voir ci-dessous les figures 12, 17 et 18). Elles révèlent l'existence, au cours des premiers passages, de deux paliers de composition : l'un correspond à la teneur initiale, l'autre à l'eutectique. Ces deux paliers ont été effectivement observés (75) lors d'expériences sur des systèmes ségrégeant moins que le nôtre.

Figure 10

Courbes théoriques de ségrégation par fusion de zone d'un alliage fer-carbone.

$$C_E = 4,30 \% C$$

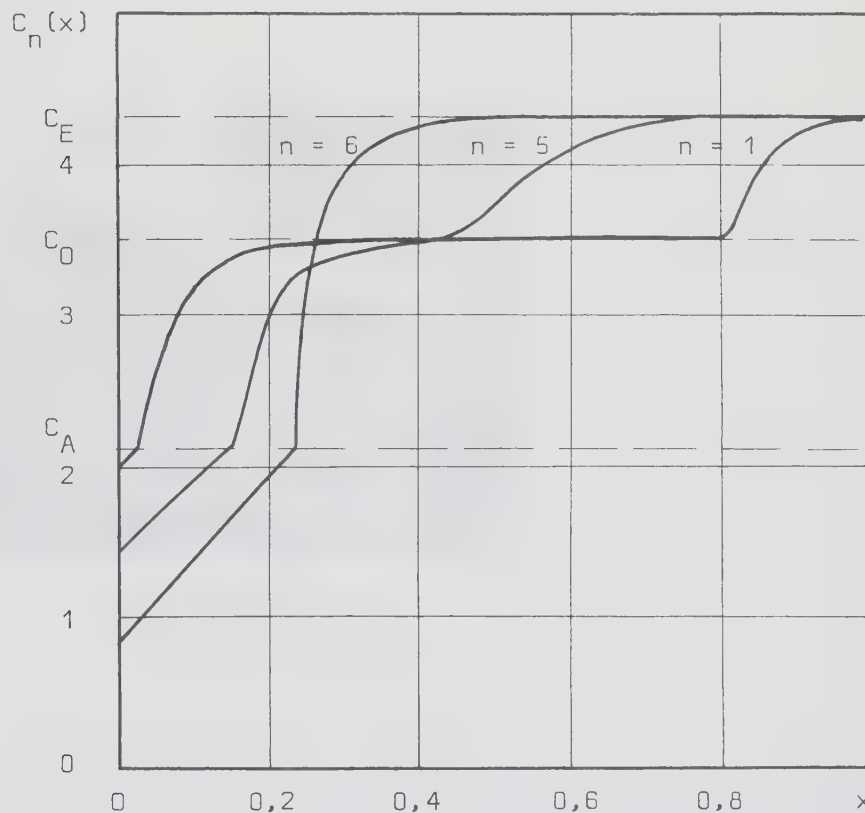
$$C_0 = 3,50 \% C$$

$$k_0 = 0,500$$

$$k = 0,575$$

$$L = 1$$

$$l = 0,2$$



2.2.3 - Procédure expérimentale

Nous avons d'abord essayé d'utiliser l'appareil de fusion de zone flottante décrit plus haut. Nous avons dû renoncer en raison des difficultés de réalisation de barreaux d'alliage assez longs et surtout de maintien en équilibre de la zone fondue ; en effet, les forces électromagnétiques ne compensaient pas suffisamment la faiblesse de la tension superficielle des alliages fer-carbone liquides.

Nous avons tourné ces difficultés en construisant un appareil horizontal (figure 11) ayant en outre plusieurs avantages : celui de réaliser une solidification régulière car la zone fondue, maintenue par la nacelle contenant l'alliage, reste stable, et celui d'être d'emploi commode (bonne visibilité, maniabilité, aucune intervention de l'opérateur en cours d'expérience).

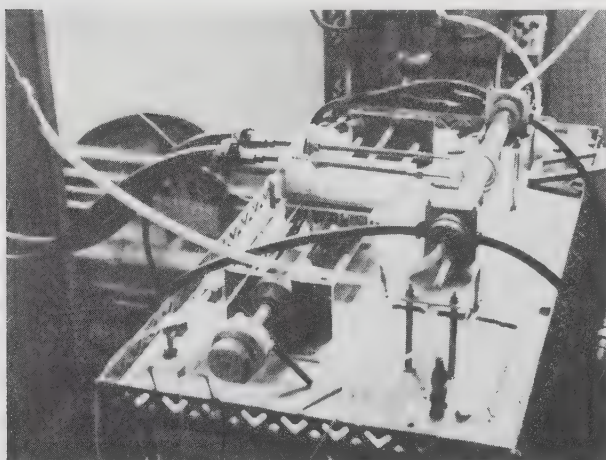


Figure 11 : Appareil de fusion de zone horizontale en nacelle réfractaire

Les premiers essais en nacelle de graphite recouverte intérieurement d'une pellicule d'alumine échouèrent car l'alliage perçait toujours par endroits la couche réfractaire et perforait le graphite. Nous avons finalement utilisé des nacelles en alumine frittée ($99,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) reposant sur un lit de grains de corindon pour contenir les éventuelles fuites par les fentes qui se produisent dans la nacelle après plusieurs passages. Nous avons effectué toutes les fusions sous atmosphère d'argon U purifié par passage sur des copeaux de magnésium à 450° C . La longueur totale des barreaux était d'environ cinq fois celle de la zone fondue.

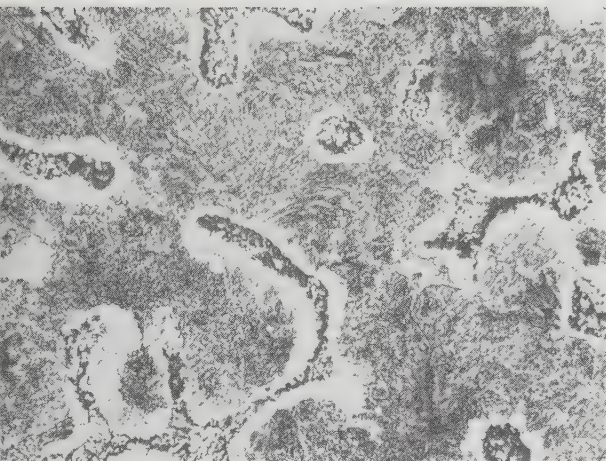


Figure 13 : Alliage Fe-C, section transversale à 2,53 % C
attaque nital x 200

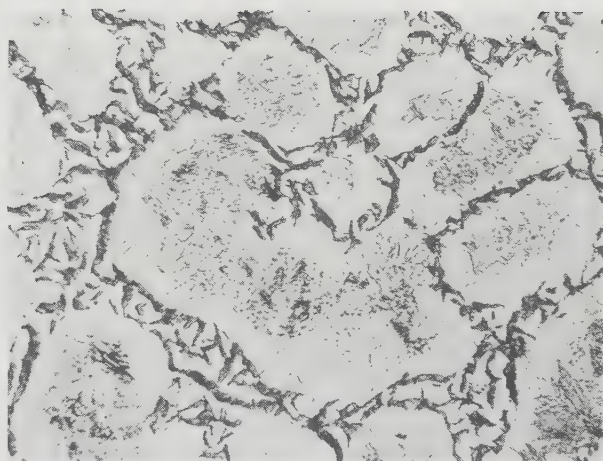


Figure 14 : Alliage Fe-C, section transversale à 2,87 % C
attaque nital x 200

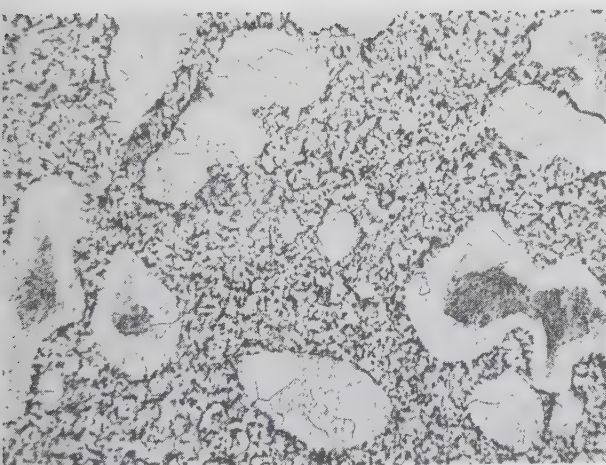


Figure 15 : Alliage Fe-C, section transversale à 3,46 % C
attaque nital x 200

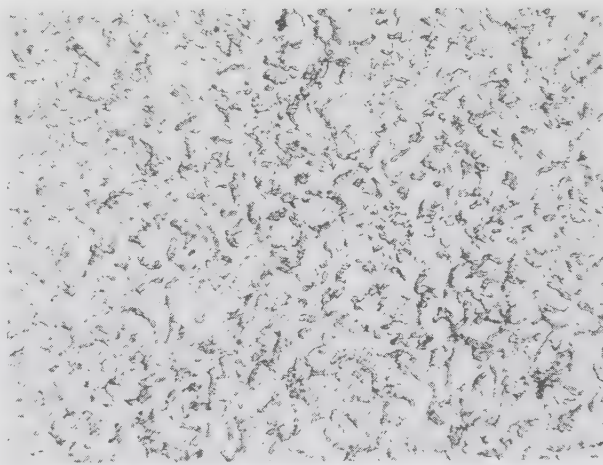


Figure 16 : Alliage Fe-C, section transversale à 4,24 % C
attaque nital x 200

Les courbes de distribution du carbone présentent des paliers eutectiques en fin de barreau (figures 17 et 18). Les valeurs ainsi déterminées, $1,90 \pm 0,05$ % C pour Ni-C et $2,53 \pm 0,05$ % C pour Co-C, sont sensiblement inférieures à celles (2,22 et 2,90 % C) données par HANSEN (53) mais proches d'une détermination plus récente (1,96 et 2,68 % C) (76).

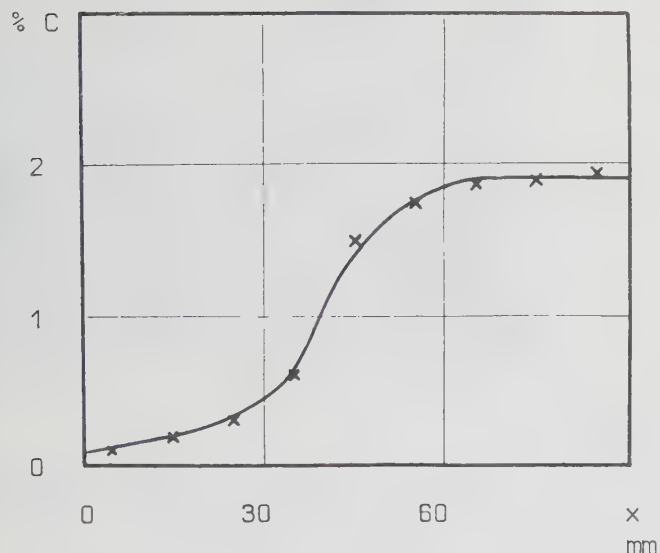


Figure 17 : Alliage Ni-C

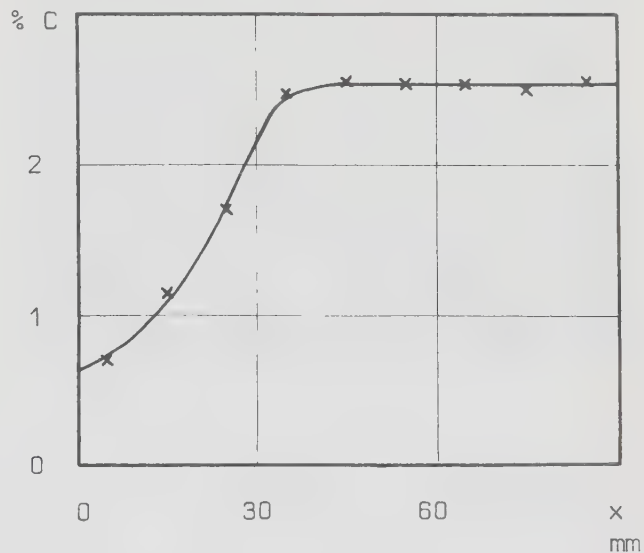


Figure 18 : Alliage Co-C

Encore une fois, la ségrégation du carbone est telle que nous observons plusieurs types de structure dans le même barreau :

- Solution solide monophasée
- Solution solide monophasée avec quelques nodules de graphite précipités en phase solide (figure 19)
- Eutectique entre tiges primaires de solution solide (figures 20 et 21)
- Eutectique (figures 22 et 23)

Nous pouvons ainsi situer, très grossièrement, les limites de solubilité du carbone dans le nickel et le cobalt à la température eutectique (0,30 à 0,60 % C pour Ni-C et 0,70 à 1,15 % C pour Co-C).

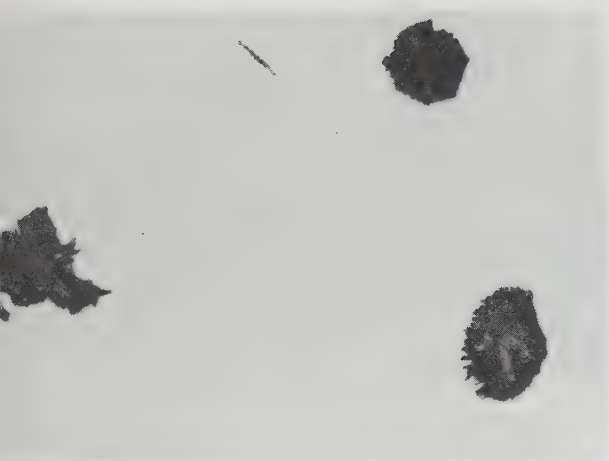


Figure 19 : Alliage Co-C, section transversale à 1,15 % C sans attaque x 200

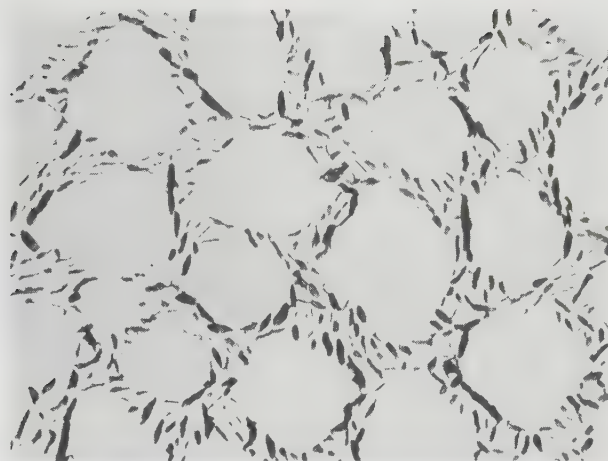


Figure 20 : Alliage Ni-C, section transversale à 1,50 % C sans attaque x 200

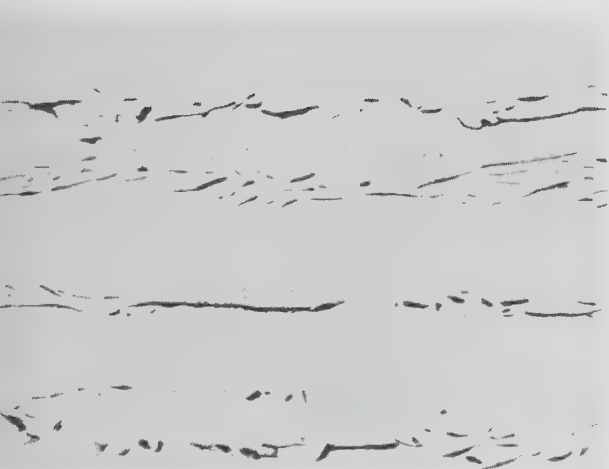


Figure 21 : Alliage de la figure 20 section longitudinale croissance de gauche à droite sans attaque x 200

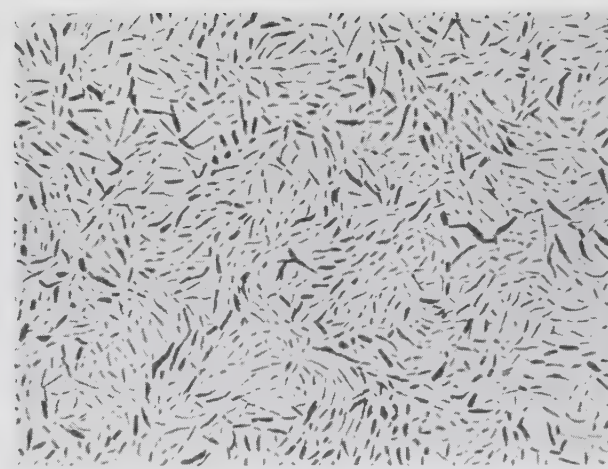


Figure 22 : Alliage Co-C, section transversale à 2,50 % C sans attaque x 200



Figure 23 : Alliage Ni-C, section
transversale à 1,87 % C
sans attaque x 200

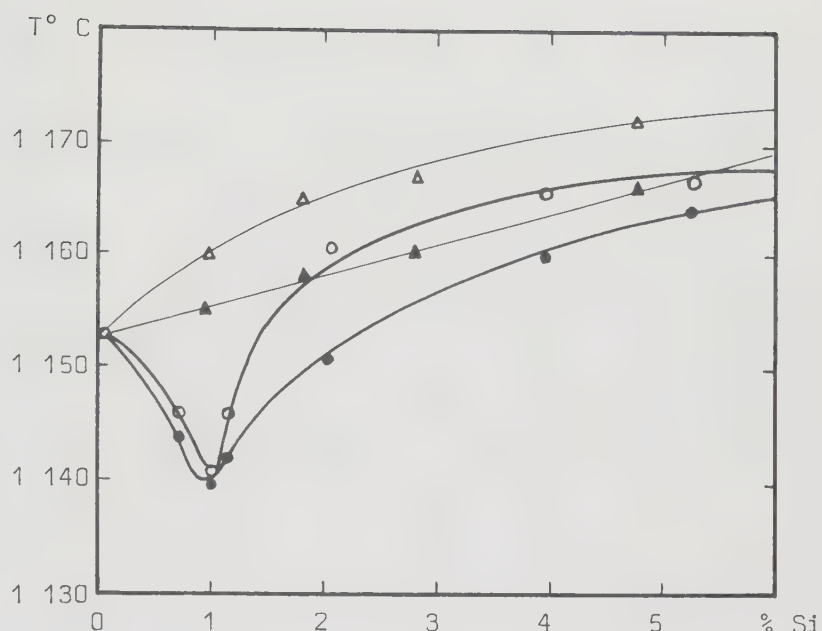
2.2.6 - Application au système ternaire Fe-C-Si

Les ségrégations du carbone et du silicium, principaux constituants des fontes, dépendent des formes des surfaces de liquidus et solidus au voisinage de la "vallée eutectique" du diagramme d'état Fe-C-Si. Cette vallée eutectique, admise ascendante à partir de l'eutectique binaire fer-graphite depuis les travaux de JASS et HANEMANN (77) a été récemment modifiée par PRASAD et PHELPS (78) qui placent un minimum vers 1 % Si (figure 24). Si un tel minimum existe, nous devrions le retrouver par fusion de zone de la même façon que les eutectiques. En effet, si les courbes représentant l'évolution de la composition des trois phases liquide, austénite et graphite en fonction de la température possédaient un maximum ou un minimum sans apparition d'une nouvelle phase, le triangle des conodes, pour la température correspondante, se réduirait à un segment de droite et le système deviendrait univariant (79). Par ségrégation, le liquide tendrait vers cette composition particulière et lorsqu'il l'aurait atteinte la solidification se poursuivrait sans changement de composition.

Figure 24

Arrêt eutectique
en fonction de la teneur en
silicium. Extrait de (78).

▲ liquidus } HANEMAN et JASS
 ▲ solidus }
 ○ liquidus } PRASAD et PHELPS
 ● solidus }



Nous avons réalisé deux essais de six passages de zone fondue à 20 mm/h sur deux alliages à 3,7 % C - 2,7 % Si et 3,9 % C - 1,3 % Si (compositions proches de la vallée eutectique). Les profils de concentration obtenus (figure 25 a et b) montrent que la ségrégation du silicium, faible au-dessus de 3,5 % Si, s'accroît au-dessous et se poursuit au-delà de 1 % Si, infirmant ainsi l'existence d'un minimum de la vallée eutectique à cet endroit. Nous avons observé une structure eutectique binaire sur presque toute la longueur des barreaux, sauf pour le premier point de la figure 25 a qui correspond à un alliage légèrement "hypereutectique" (figure 26) et pour les deux premiers points de la figure 25 b, à structure "hypo-eutectique" (figure 27). La finesse de la structure eutectique observée (figures 28 et 29) varie avec la vitesse de solidification.

Nos observations concordent donc avec les résultats de JASS et HANEMANN (77) qui ont, par ailleurs, été confirmés par les études de ségrégation de CHARBONNIER et MARGERIE (42) et par les travaux de SCHURMANN et HIRSCH (80).

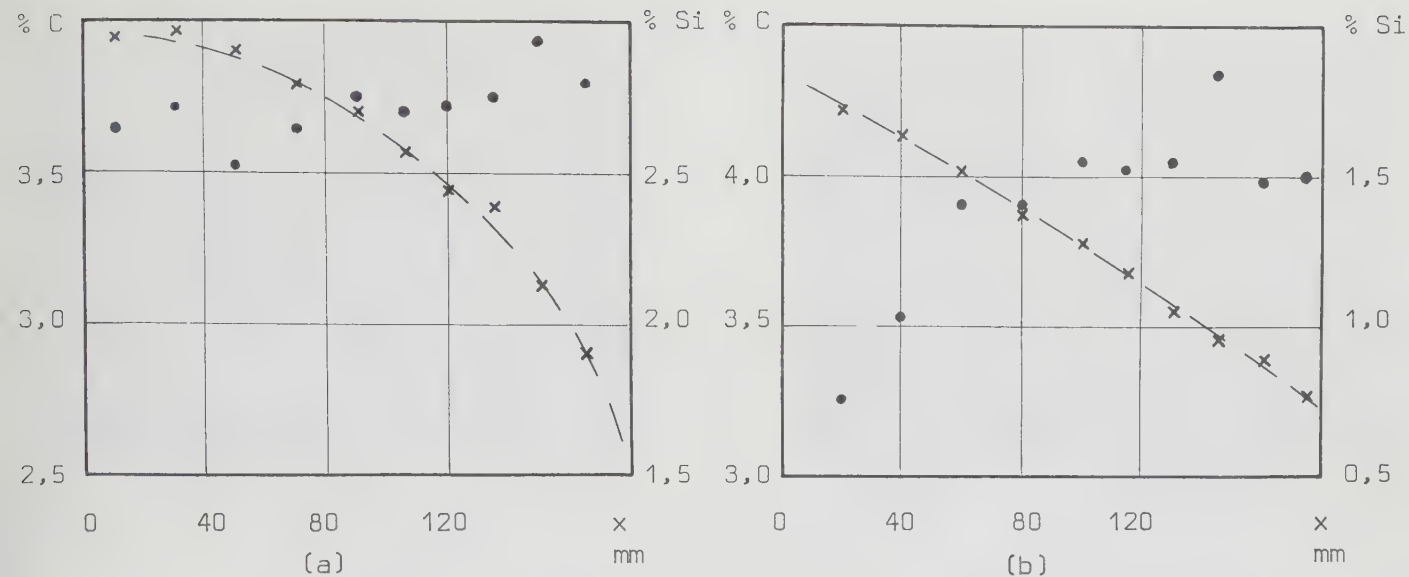


Figure 25

Ségrégation dans les alliages Fe-C-Si

● teneur en carbone

× teneur en silicium

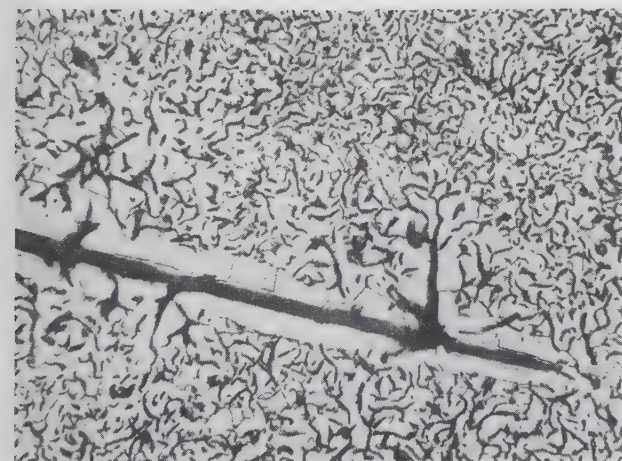


Figure 26 : Alliage Fe-C-Si, section transversale à 3,65 % C et 2,94 % Si
attaque nital x 200

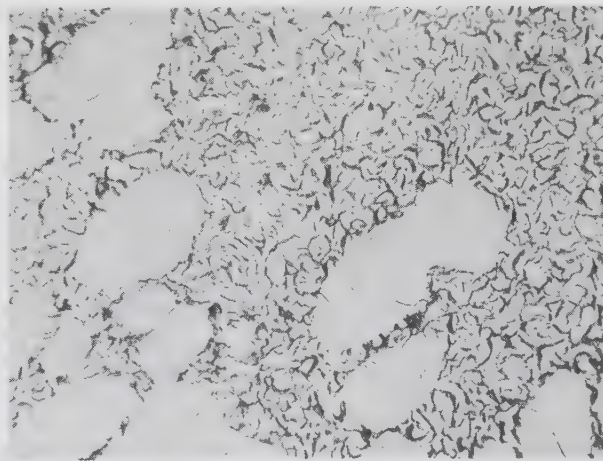


Figure 27 : Alliage Fe-C-Si, section transversale à 3,26 % C et 1,72 % Si
attaque nital x 200

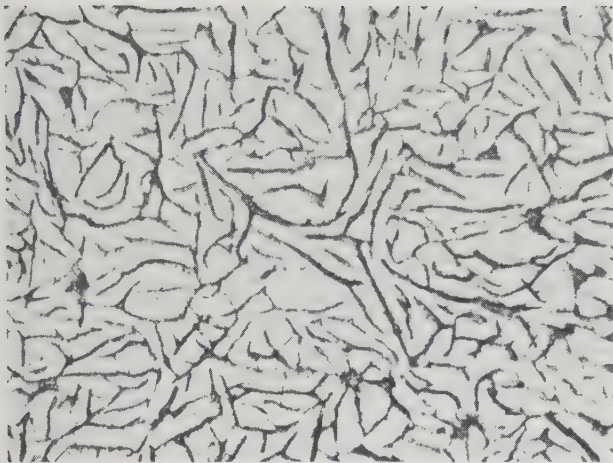


Figure 28 : Alliage Fe-C-Si, section transversale à 3,75 % C et 2,70 % Si
attaque nital x 200

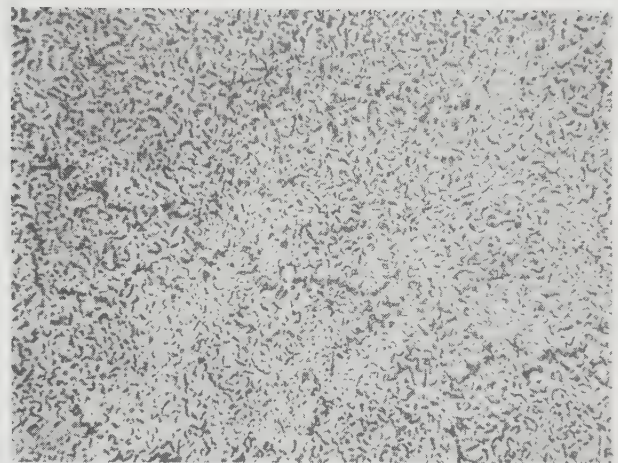


Figure 29 : Alliage Fe-C-Si, section transversale à 3,93 % C et 2,13 % Si
attaque nital x 200

2.3 - Solidification unidirectionnelle

La vitesse de solidification, la direction de croissance et le gradient de température dans le liquide sont des paramètres très importants dans les phénomènes de solidification. On peut les maîtriser par la solidification unidirectionnelle qui consiste à imposer la croissance dans une seule direction avec une interface solide-liquide plan. Cette technique a des applications théoriques, l'étude des mécanismes et des structures de solidification, et des applications pratiques, la croissance des monocristaux et des alliages orientés.

2.3.1 - Choix des techniques

La technique la plus répandue consiste à déplacer, à vitesse constante, une source chaude par rapport à l'échantillon étudié, ou inversement. On admet alors que l'interface solide-liquide est fixe par rapport à la source chaude, ce qui entraîne l'égalité des vitesses de translation de la source et de déplacement de l'interface. Cette dernière vitesse est appelée vitesse de solidification et notée habituellement R . Dans le cas des eutectiques fer-carbone, les auteurs ont utilisé plusieurs types de sources chaudes.

Le chauffage par induction directe à haute fréquence manque de stabilité et crée des courants de convection dans le liquide. A cet inconvénient il faut ajouter des difficultés particulières si on utilise une méthode de zone fondue. L'interface a une forme quelconque et variable (28). L'instabilité de la goutte liquide en fusion de zone flottante provoque des irrégularités de solidification très visibles sur le barreau final (81).

La fusion de zone flottante au four à bombardement électronique (5) allie une bonne stabilité du chauffage à la propreté de la fusion sous vide et sans creuset.

La solidification en four à résistance horizontal (2) ou vertical (6) est très régulière avec un interface solide-liquide plan, mais impose l'utilisation d'un creuset qui peut contaminer l'échantillon.

Nous disposons d'un four à résistance pouvant atteindre $1\ 250^{\circ}\text{C}$ et d'un générateur à induction haute fréquence. Nous avons donc réalisé deux appareils de solidification unidirectionnelle en veillant particulièrement à la stabilité du chauffage et à la régularité de la solidification.

2.3.2 - Four à résistance

Nous avons choisi un montage vertical pour favoriser au maximum l'unidirectionnalité de la solidification (figure 30). Le tube laboratoire et l'échantillon sont fixes. Nous déplaçons le four vers le haut, à vitesse constante et connue, à l'aide d'une vis sans fin associée à un micromoteur synchrone ; un jeu de vis sans fin et de moteurs permet toute une gamme de vitesses.

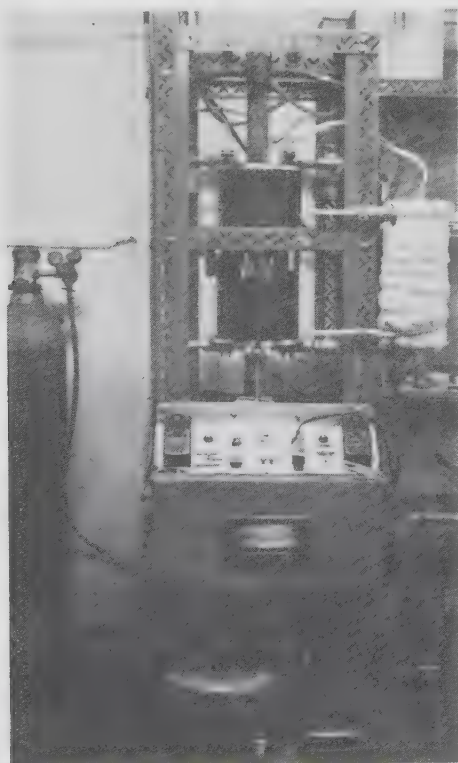


Figure 30 : Appareil de solidification
unidirectionnelle
four à résistance

Nous plaçons les échantillons dans des tubes d'alumine frittée ($\varnothing$ 8 - 12 mm) posés sur une tige métallique refroidie et réglable en hauteur. Nous pouvons faire le vide ou introduire de l'argon dans le tube laboratoire. Le circuit de vide comprend une pompe primaire à palette et une pompe secondaire à diffusion d'huile. Nous purifions l'argon "U" du commerce par passage sur de la poudre d'oxyde de cuivre à 300° C, dans deux colonnes absorbantes contenant du chlorure de calcium, de l'amianté sodé, de l'anhydride phosphorique et du perchlorate de magnésium, et sur des copeaux de magnésium à 450° C (figure 31).

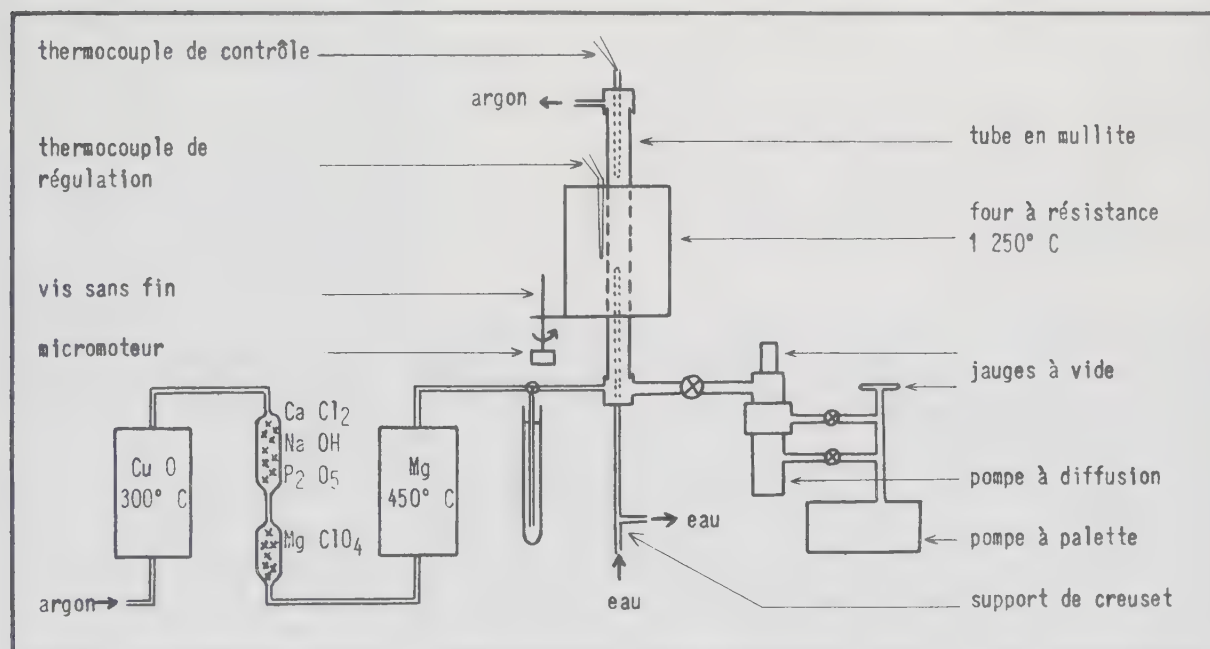


Figure 31 : Appareil de solidification unidirectionnelle - four à résistance

Nous maintenons le four de solidification à température constante (à mieux que 1° C près) par un système de régulation en "tout ou presque tout" comprenant un thermocouple Pt-PtRh 10 % placé près de l'élément chauffant, un régulateur transistorisé à action modulée et une résistance (figure 32).

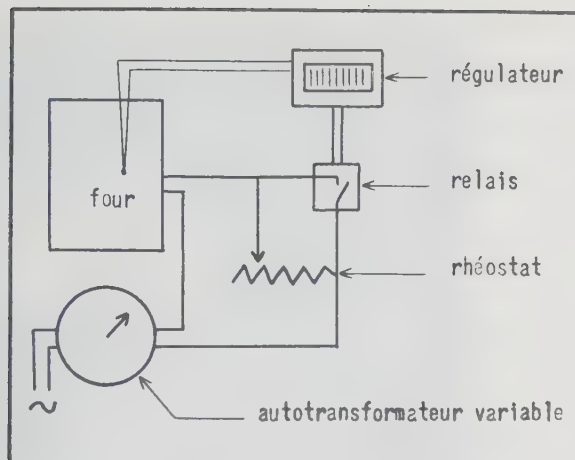


Figure 32 : Régulation "tout ou presque tout"

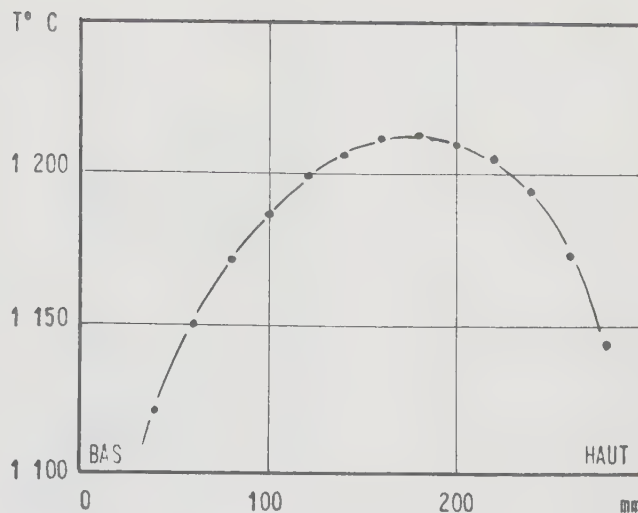


Figure 33 : Profil de température dans le four à résistance

Nous avons effectué toutes nos expériences dans des conditions identiques : même position et dimensions des échantillons et même température de régulation du four. Nous avons généralement solidifié à quatre vitesses différentes (3 - 7,5 - 15 et 22,5 mm/h) en une seule expérience. Nous n'avons pas utilisé de vitesses supérieures à 30 mm/h car au-delà, la vitesse de solidification R devient inférieure à la vitesse de translation du four à cause de l'inertie thermique du tube laboratoire. Nous avons vérifié la constance et l'exactitude de R dans les conditions habituelles en matérialisant la position de l'interface par des changements de vitesse en cours de solidification. Toutefois, si la distance séparant le support refroidi de l'interface est faible, R croît au cours de la solidification, mais reste inférieur à la vitesse de translation ; ceci est particulièrement vrai dans notre four à faible gradient thermique.

Ce four possède de bonnes qualités de stabilité thermique et d'unidirectionnalité. Mais, il ne permet pas d'obtenir des gradients de température élevés à cause du faible écart entre sa température maximale et la température eutectique de nos alliages ; à vide le gradient n'est que de 13° C/cm dans la zone à 1150° C (figure 33).

2.3.3 - Four à induction (figures 34 et 35)

Nous avons réalisé cet appareil pour obtenir de plus grandes valeurs de R et un gradient thermique plus important et pour pouvoir fondre des alliages à point de fusion plus élevé (Ni-C en particulier).

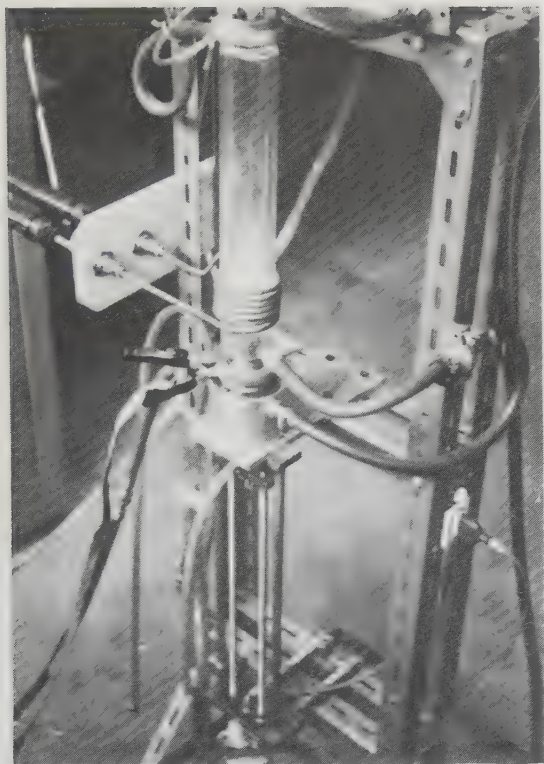


Figure 34 : Appareil de solidification unidirectionnelle
four à induction

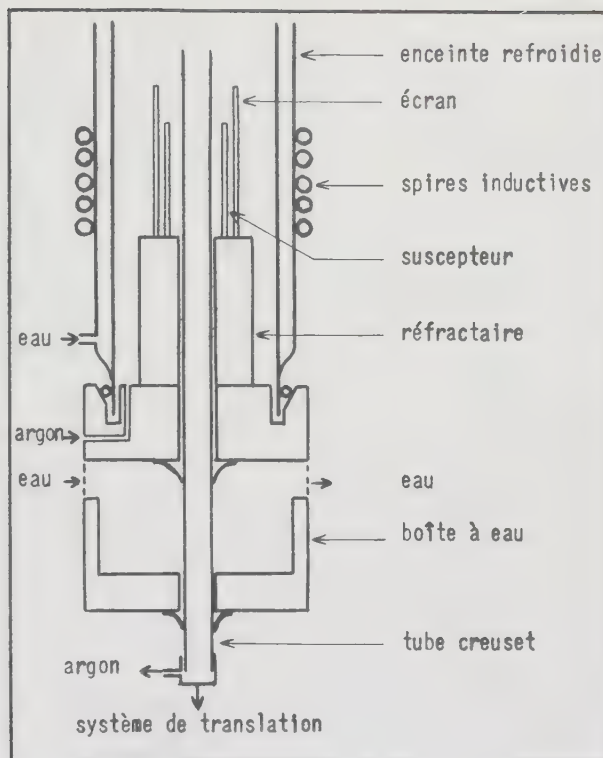


Figure 35 : Four à induction - détail

Nous déplaçons l'échantillon entre une source chaude et une source froide fixes ; la position de l'interface ne varie donc pas par rapport à ces sources. Un suscepteur de graphite ou de molybdène, placé dans le champ de spires inductives, évite le brassage du liquide que produirait l'action directe du champ à haute fréquence.

Une boîte à eau, traversée par le tube d'alumine ($\varnothing$ 8 - 12 mm) contenant l'échantillon, sert de source froide. Le tube d'alumine est retiré du four par un système de vis sans fin actionné par un micromoteur. Les vitesses utilisées et vérifiées comme dans le cas du four à résistance sont égales à 15 - 30 - 45 - 90 et 180 mm/h. Le tube laboratoire, en verre pyrex refroidi par une circulation d'eau, renferme de l'argon purifié, à une pression d'environ 1,08 atmosphère. Cette légère surpression est nécessaire pour éviter toute entrée d'eau dans l'enceinte de travail ; en effet, l'étanchéité est précaire au niveau du joint à travers lequel passe le tube d'alumine à son entrée dans la boîte à eau.

2.4 - Conclusions

Nous sommes conscients de l'imperfection de nos méthodes expérimentales qui pourraient être utilement améliorées sur quelques points précis. Nous n'avons pas eu le temps ni les moyens nécessaires à la mise en oeuvre d'autres techniques dont nos résultats justifiaient cependant l'emploi.

Nous n'avons pas étudié les meilleures conditions de purification du fer et du nickel ; cela nécessite des moyens analytiques que nous ne possédons pas. Il est cependant possible d'obtenir une purification supérieure à la nôtre en partant d'un métal de base pur et en complétant la fusion de zone par des fusions au four à plasma qui éliminent mieux l'oxygène du fer (82).

L'élaboration de nos alliages en creusets d'alumine sous argon est une source certaine de contamination. Nous pensons qu'une fusion sous vide sans creuset, par des techniques de lévitation, ou en nacelle de cuivre refroidie préserverait la pureté de nos alliages.

La solidification unidirectionnelle sous vide au four à bombardement électronique nous semble la plus propre et la plus élégante. Mais l'obligation de travailler sous vide limite son emploi à l'étude d'alliages à faible teneur de vapeur.

3 - RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons étudié les structures de solidification unidirectionnelle des alliages eutectiques Fe-Fe₃C et Fe-C, et effectué à titre de comparaison des essais sur les systèmes Ni-Ni₃B et Ni-C. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence de la vitesse de croissance et des impuretés.

Nous présentons ci-dessous les résultats relatifs à l'eutectique austénite-cémentite, quelques remarques sur la transition entre les solidifications stable et métastable, et les résultats relatifs à l'eutectique austénite-graphite dont nous discuterons dans une dernière partie.

3.1 - Eutectique austénite-cémentite

Plusieurs auteurs ont déjà étudié cet eutectique par solidification unidirectionnelle (5, 6, 28). Mais l'imperfection des structures présentées et la dispersion des résultats de mesure de la distance interlamellaire λ en fonction de la vitesse de croissance R nous ont incité à reprendre ces expériences.

3.1.1 - Structures de solidification unidirectionnelle

Nos expériences de détermination de composition eutectique par fusion de zone réalisaient déjà une solidification unidirectionnelle et la structure lamellaire observée était tout à fait analogue à celle rencontrée dans la littérature (figures 36 et 37). Les petits grains eutectiques visibles en coupe transversale sont constitués de lamelles souvent ramifiées et possèdent de nombreux défauts.

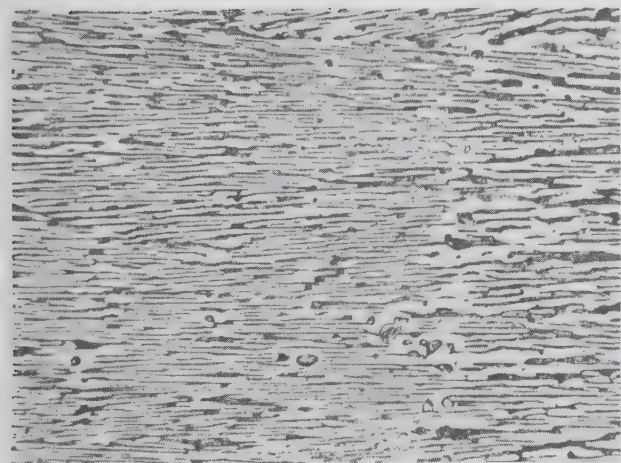


Figure 36 : Alliage eutectique Fe-Fe₃C
coupe longitudinale
R $\neq$ 60 mm/h, attaque nital
x 200

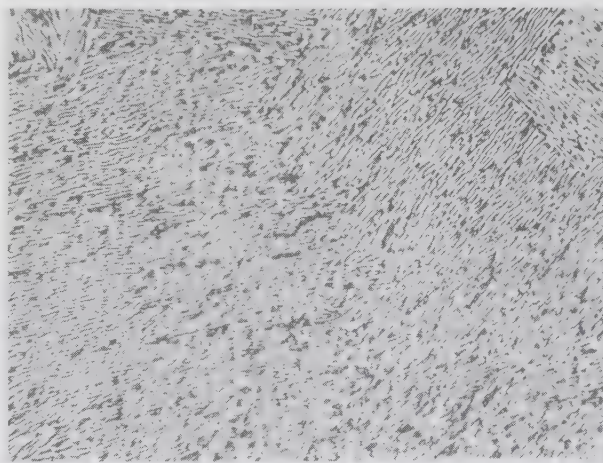


Figure 37 : Alliage eutectique Fe-Fe₃C
coupe transversale
R $\neq$ 60 mm/h, attaque nital
x 200

Nos conditions expérimentales étaient telles qu'il nous était très difficile d'obtenir l'eutectique métastable. Cela tenait à l'insuffisance des gradients de température, à la trop faible vitesse de solidification et à la présence initiale d'un alliage solidifié sous forme stable. Ces conditions étaient peu favorables à la germination de la cémentite. Nous avons donc favorisé sa formation en ajoutant environ 0,5 % de vanadium. Nous avons aussi obtenu une solidification métastable avec un seul alliage pur à grande vitesse de croissance, et avec un alliage contenant 0,1 % de cérium. Tous ces alliages présentaient les mêmes structures eutectiques.

La structure de l'alliage à 0,5 % V est surtout lamellaire, mais quelques grains sont parfois très irréguliers (figure 38). Les grains à structure presque parfaite (figure 39) possèdent une surstructure de défauts généralement rencontrée dans les eutectiques lamellaires (83).

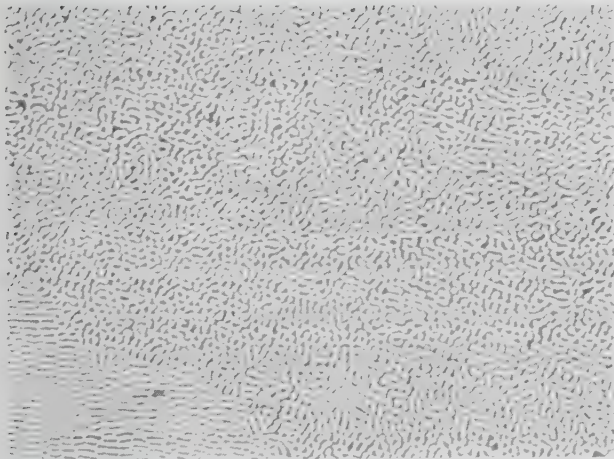


Figure 38 : Alliage Fe-Fe₃C+V, section transversale R = 45 mm/h
attaque nital x 200

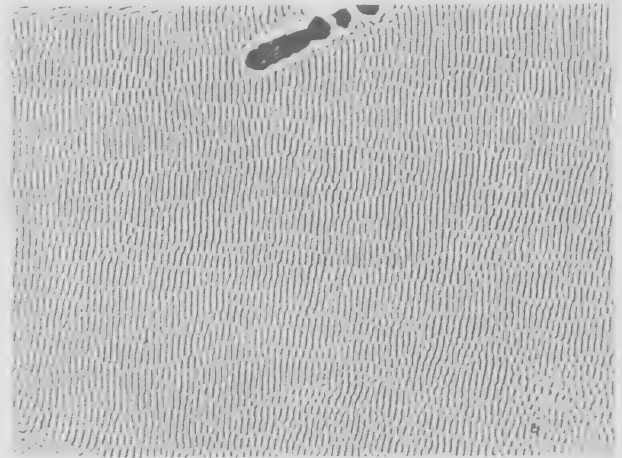


Figure 39 : Alliage Fe-Fe₃C+V, section transversale R = 45 mm/h
attaque nital x 200

La régularité de la structure lamellaire disparaît progressivement quand la vitesse de solidification augmente (figures 39 à 41). Si le gradient de température est faible -expériences effectuées dans notre four à résistance- il apparaît une structure de type colonie (figure 42). Mais la courbure de l'interface solide-liquide engendre ici une croissance latérale, perpendiculairement aux lamelles de cémentite centrales du grain eutectique (28, 84). Ce comportement diffère de celui des autres alliages eutectiques pour lesquels la croissance des deux phases reste normale à l'interface (85). Certaines impuretés, le cérium par exemple, tout en favorisant la solidification métastable, provoquent aussi la formation de cette structure colonie (figure 43).

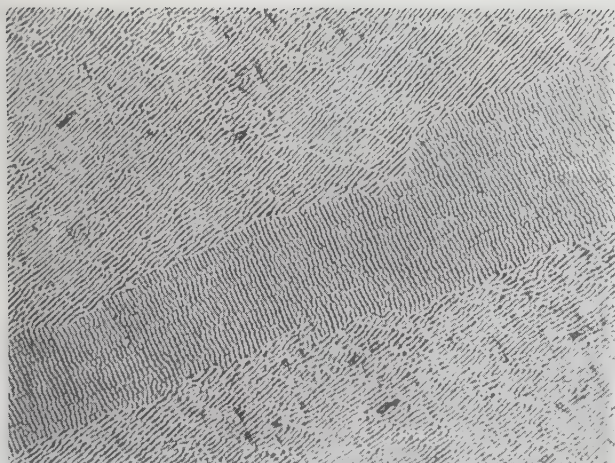


Figure 40 : Alliage Fe-Fe₃C+V, section transversale R = 90 mm/h
attaque nital x 200

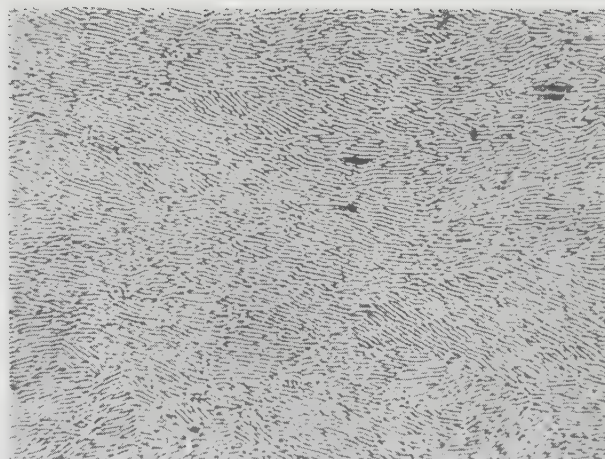


Figure 41 : Alliage Fe-Fe₃C, section transversale R = 180 mm/h
attaque nital x 200

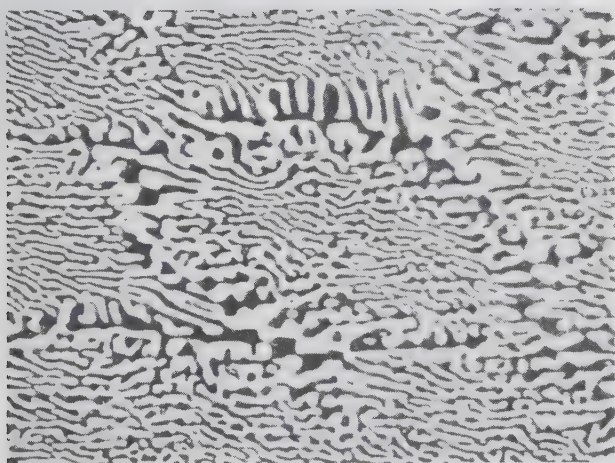


Figure 42 : Alliage Fe-Fe₃C+V, section transversale R = 45 mm/h
attaque nital x 200

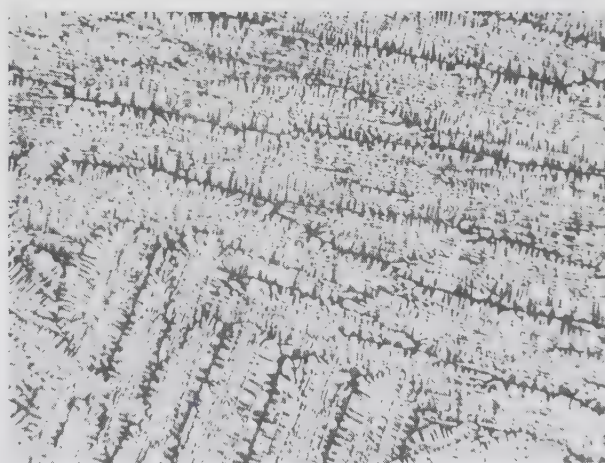


Figure 43 : Alliage Fe-Fe₃C+Ce, section transversale R = 180 mm/h
attaque nital x 200

Nous avons essayé de déterminer l'orientation cristallographique des lamelles de cémentite eutectique par microscopie électronique et par radiocristallographie. L'amincissement électrolytique de sections transversales est difficile car la ferrite, présente en faible fraction volumique, disparaît avant la cémentite qui se dissout ensuite sans s'amincir (figure 44). Nous avons parfois observé un pont de ferrite transparente entre deux lamelles de cémentite opaque et constaté l'absence de perlite, sauf entre quelques lamelles anormalement espacées (figure 45). Les clichés de diffraction réalisés sur les parties les moins opaques des lamelles de cémentite ont révélé des orientations cristallographiques très dispersées. Mais les zones diffractantes, correspondant souvent à des défauts ou à des extrémités de lamelles, ne sont certainement pas représentatives de la structure lamellaire globale. Nous avons aussi utilisé, mais sans succès, la technique de répliques d'extraction : les lamelles de cémentite sont trop larges et la conservation de l'orientation primitive des rares particules extraites est très incertaine.



Figure 44 : Lamelles de cémentite eutectique, microscopie électronique x 5 000

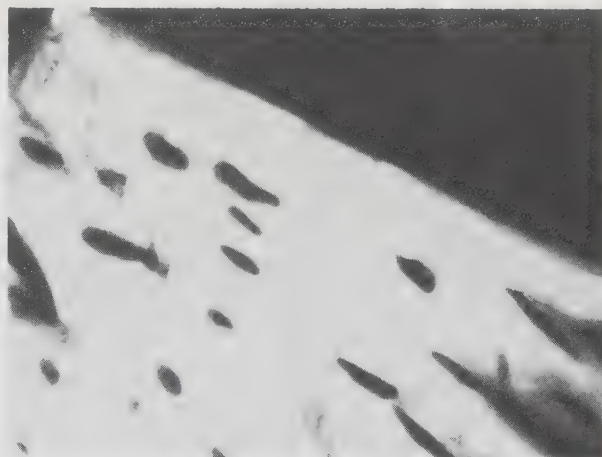


Figure 45 : Traces de perlite microscopie électronique x 13 500

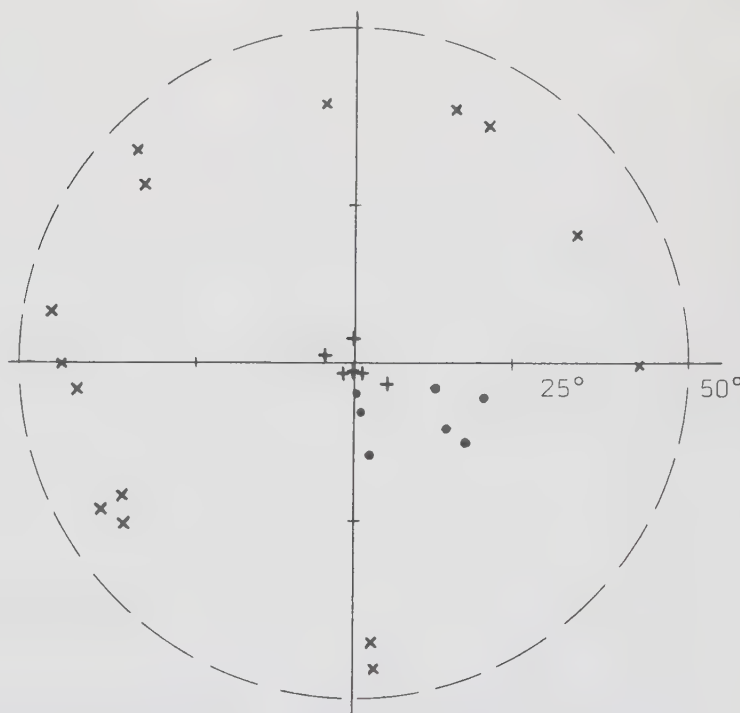
Nous avons cependant pu déterminer la direction de croissance de la cémentite par radiocristallographie. Disposant initialement d'un simple goniomètre à compteur, nous avons analysé les réflexions d'un rayonnement X monochromatique sur les sections transversales (figure 37) et longitudinale (figure 36) d'un alliage Fe-Fe₃C orienté. Les spectres de réflexion, obtenus avec un angle d'incidence θ_i variable et un angle d'analyse $\theta_r = 2 \theta_i$ pour la section transversale, et ceux obtenus pour divers angles θ_i constants pour la section longitudinale.

ont révélé des orientations préférentielles. Les premiers ont montré que le plan de coupe transversale est voisin des plans réticulaires (140) et (130) de la cémentite et les seconds ont fait apparaître deux axes de zone, (010) et (130), proches de la direction de croissance de l'alliage orienté. Nous avons retrouvé ultérieurement ces résultats en utilisant un goniomètre de texture. Mais cet appareil ne possédait pas de collimateur fin et nous n'avons pas pu isoler un seul grain eutectique, ce qui nous aurait permis de trouver l'orientation de l'interface austénite-cémentite. La figure 46, extraite de la figure de pôle, montre que la direction de croissance est très voisine de l'axe (010) des lamelles de cémentite. Ce résultat partiel concorde avec ceux de MATSUMOTO (86) qui a trouvé que les lamelles sont toujours parallèles au plan (001) et que la direction de croissance est généralement normale à l'axe (100) et parfois à l'axe (540) de la cémentite.

Figure 46

Projection stéréographique sur un plan normal à la direction de solidification. Réflexions de la cémentite.

- (140)
- + (020)
- x (221)



3.1.2 - Variations de λ en fonction de R

Nous avons mesuré λ sur deux alliages lédéburitiques : l'un à 0,5 % de vanadium et l'autre contenant beaucoup moins que 0,1 % de cérium. Nous avons effectué ces mesures sur des photographies de sections transversales en comptant le nombre de lamelles coupées par un segment de droite perpendiculaire. Pour chaque valeur de R nous avons fait une dizaine de comptages dans des grains différents, et sur des longueurs au moins égales à vingt distances interlamellaires. Nous avons choisi de préférence les régions les plus régulières, tout en vérifiant la validité des résultats dans des grains moins réguliers.

Nous avons aussi effectué des mesures comparatives de λ sur des alliages Ni-Ni₃B. En effet, les eutectiques Ni-Ni₃B et Fe-Fe₃C ont le même type de structure lamellaire (73) et à peu près les mêmes fractions volumiques de phases solides cristallographiquement semblables. Nous avons utilisé deux alliages, l'un très impur, élaboré à partir de nickel à 99,5 % Ni et de bore à 97 % B, et l'autre plus propre, élaboré à partir de nickel à 99,9 % Ni et du même bore refondus sous vide au four à bombardement électronique.

R _{mm/h}	λ microns				
	Fe-Fe ₃ C+0,5V	Fe-Fe ₃ C+0,1Ce	Fe-Fe ₃ pur	Ni-Ni ₃ B impur	Ni-Ni ₃ B pur
15	5,35 - 5,85				3,99 - 4,70
30	4,15 - 4,55			3,45 - 3,70	3,29 - 3,46
45	4,00	5,30 - 5,90		3,03 - 3,33	2,85 - 3,04
90	2,95 - 3,15	3,57		1,96 - 2,06	2,45 - 2,60
180		2,50 - 2,80	2,50 - 2,70	1,39 - 1,49	1,85 - 2,02

Tableau 3

Variations de l'espace interlamellaire λ en fonction de la vitesse de solidification R.

Le tableau 3 résume nos résultats de mesure que nous avons regroupés avec ceux de nos prédécesseurs sur la figure 47. L'accord entre nos valeurs correspondant à l'alliage Fe-Fe₃C+V et celles de WILKINSON et HELLAWELL (28) ou de BRIGHAM (5) pour Fe-Fe₃C est bon ; mais les résultats de SUBBA RAO (6) diffèrent notablement. Nous n'expliquons pas cet écart mais nous acceptons avec quelques réserves les résultats de SUBBA RAO qui a mesuré λ sur des sections transversales ou longitudinales et qui ne semble pas avoir vérifié ses vitesses de solidification. Nous retenons cependant l'aspect qualitatif de ses mesures sur des alliages purs ou contenant des additions de manganèse, nickel, silicium ou phosphore et qui ont donné des valeurs de λ variant du simple au double d'un alliage à l'autre. Nos propres mesures sur l'alliage Fe-Fe₃C+Ce et sur les alliages Ni-Ni₃B confirment ce rôle important des éléments d'addition.

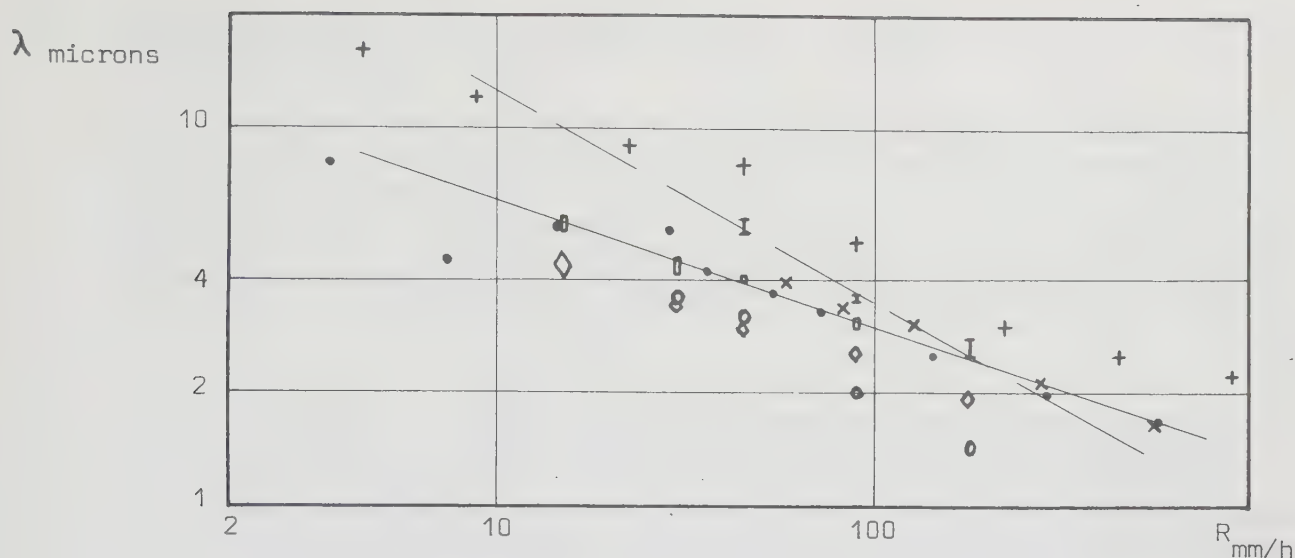


Figure 47

Variations de λ en fonction de R

• Fe-Fe ₃ C	WILKINSON et HELLAWELL (28)
× Fe-Fe ₃ C	BRIGHAM (5)
+ Fe-Fe ₃ C	SUBBA RAO (6)
◻ Fe-Fe ₃ C+V	} présent travail
◌ Fe-Fe ₃ C+Ce	
○ Ni-Ni ₃ B impur	
◊ Ni-Ni ₃ B pur	

On représente habituellement les variations de λ en fonction de R en utilisant des coordonnées logarithmiques (figure 47) pour retrouver une loi du type $\lambda R^n = \text{constante}$, car les modèles théoriques (33, 35) aboutissent à une telle expression avec $n = 0,5$. On trouve ainsi, pour les alliages Fe-Fe₃C et Ni-Ni₃B purs, des valeurs de n nettement inférieures à 0,5, en contradiction flagrante avec la théorie. De plus, une analyse soigneuse des résultats expérimentaux obtenus avec d'autres alliages montre que fréquemment, bien que la théorie semble confirmée par une représentation logarithmique, l'expression $\lambda R^{0,5}$ augmente quand R croît (87). Nous pensons qu'une étude approfondie des variations de λ en fonction de R sur des alliages eutectiques simples serait utile pour dégager des lois expérimentales objectives. Jusqu'à présent, les expérimentateurs ont suivi une démarche inverse, s'efforçant de retrouver une loi théorique basée sur des hypothèses simplificatrices souvent hardies.

3.2 - Transition entre les solidifications dans le système stable et dans le système métastable

Nos solidifications unidirectionnelles ont toujours commencé à partir d'une interface solide graphitique-liquide. Dans ces conditions et avec des alliages fer-carbone purs, nous n'avons obtenu qu'une seule solidification lédéburitique, non reproductible, à $R = 180$ mm/h (vitesse maximum habituellement utilisée). De plus, un essai à $R = 900$ mm/h a donné un alliage entièrement gris sur une dizaine de centimètres. Par contre, la fusion de zone horizontale en nacelle d'alumine a toujours produit une structure lédéburitique pour $R \geq 20$ mm/h.

BRIGHAM (5), en fusion de zone flottante au four à bombardement électrique, a observé une transition gris $\rightarrow$ blanc à $R = 110$ mm/h ; SUBBA RAO (6), en four à résistance, a situé cette transition entre $R = 9$ et $R = 22,5$ mm/h et n'a pas trouvé de transition blanc $\rightarrow$ gris pour $R \geq 4,5$ mm/h ; WILKINSON et HELLAWELL (28) ont toujours obtenu une solidification lédéburitique pour $R \geq 30$ mm/h en fusion de zone horizontale sur nacelle de cuivre refroidie.

Ces résultats très dispersés montrent qu'on ne peut pas définir simplement des vitesses critiques de solidification. D'autres paramètres, comme le gradient de température dans le liquide au contact de l'interface solide-liquide et les impuretés influent aussi sur la transition entre les solidifications stable et métastable. Il semble que tous ces paramètres modifient principalement les conditions et les cinétiques de germination et de croissance du graphite et de la cémentite. Nous proposons le modèle suivant pour expliquer le changement de structure provoqué par une augmentation de la vitesse de solidification.

Au fur et à mesure que R croît, la surfusion augmente à l'interface, plus vite en avant des lamelles de graphite que devant les plages d'austénite. En effet, la croissance du graphite est lente, ce qu'on peut justifier par la faible recalescence observée sur les courbes d'analyse thermique des fontes grises. Selon les conditions, deux faits peuvent se produire. Soit la germination de la cémentite, favorisée par certaines impuretés stabilisant les carbures et par les forts gradients de température qui imposent un front de solidification plan et qui augmentent la vitesse de refroidissement. Soit la destruction de la planéité de l'interface, avec formation de dendrites d'austénite entre lesquelles la sursaturation en carbone provoque une précipitation fine qui peut même se produire dans le liquide sous forme de nodules, et qui est favorisée par les faibles gradients de température et l'absence de certaines impuretés.

De même, la difficulté de passer de la solidification lédéburitique à la solidification graphitique peut être expliquée en remarquant que la surfusion à l'interface est faible (forte recalescence des fontes blanches), ce qui impose des vitesses de refroidissement très lentes pour que la germination du graphite ait lieu.

3.3 - Eutectique austénite-graphite

Les études précédentes par solidification unidirectionnelle (2, 5, 30, 31, 39) n'ont pas permis d'obtenir une structure eutectique graphite régulière et certains auteurs estiment cette éventualité improbable sinon impossible (12). N'acceptant pas cette conclusion hâtive, nous l'avons soumise à l'expérience en utilisant des alliages plus purs que ceux de nos prédécesseurs. En effet, la structure du graphite est très sensible à la présence de certaines impuretés qu'il faut donc éliminer dans une étude de l'eutectique binaire.

3.3.1 - Observations préliminaires

Nous avons mis au point nos appareils en solidifiant unidirectionnellement des alliages impurs, c'est-à-dire élaborés à partir de fer électrolytique refondu sous vide. A l'occasion des vérifications d'unidirectionnalité de la croissance et de la validité des vitesses de solidification, nous avons matérialisé l'interface solide-liquide (figure 48). Un accroissement faible mais rapide de R provoque la formation d'une couche continue d'austénite séparant les lamelles de graphite du liquide, ce qui impose une nouvelle germination du graphite. Cette observation est en bon accord avec le modèle de transition gris → blanc proposé ci-dessus.

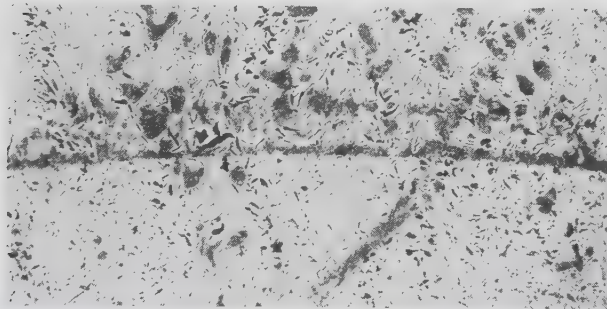


Figure 48 : Alliage Fe-C, interface
solide-liquide
attaque nital x 10

Les lamelles de graphite obtenues aux faibles valeurs de R s'alignent à peu près dans la direction de solidification (figure 49) mais restent très irrégulières sur une section transversale (figure 50). Lorsque R augmente, ces lamelles deviennent plus courtes et moins espacées (figures 51 à 53).



Figure 49 : Alliage Fe-C
impur solidifié lentement
section longitudinale x 6



Figure 50 : Alliage Fe-C impur, section
transversale R = 1,5 mm/h
attaque nital x 200



Figure 51 : Alliage Fe-C impur, section
transversale R = 3 mm/h
attaque nital x 200

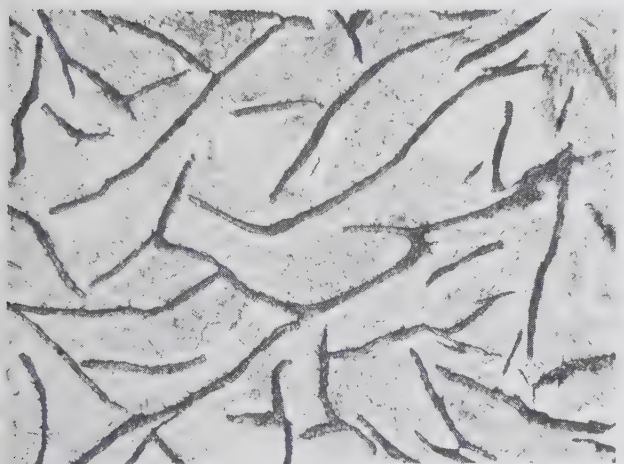


Figure 52 : Alliage Fe-C impur, section
transversale R = 7,5 mm/h
attaque nital x 200



Figure 53 : Alliage Fe-C impur, section
transversale R = 15 mm/h
attaque nital x 200

Nous avons observé, sur les mêmes sections transversales, donc dans des conditions de solidification identiques, la structure lamellaire et celle dite de surfusion, avec passage discontinu de l'une à l'autre (figures 54 et 55). Elles coexistent, dans nos conditions expérimentales, de $R = 10$ à $R = 22,5$ mm/h. Ce domaine de vitesses ne semble pas influencé par le gradient de température, mais il est très sensible à la nature et à la quantité des impuretés.

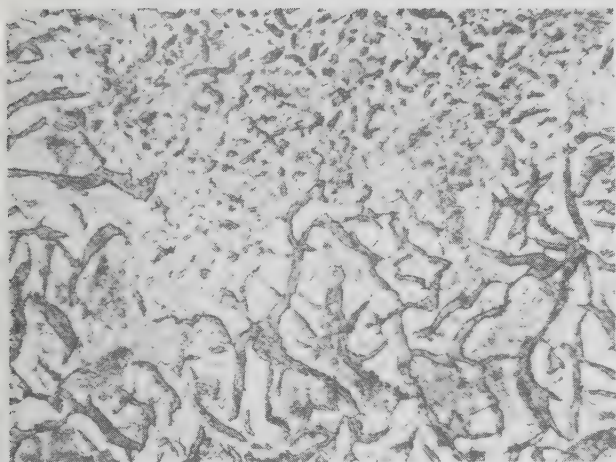


Figure 54 : Alliage Fe-C impur, section transversale $R = 15$ mm/h
attaque nital x 200

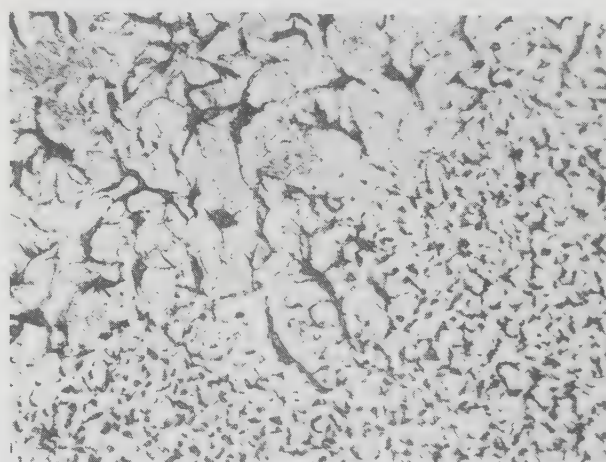


Figure 55 : Alliage Fe-C impur, section transversale $R = 22,5$ mm/h
attaque nital x 200

Aux vitesses de solidification plus élevées, nous n'avons observé que du graphite de surfusion à structure de plus en plus fine quand R croît (figures 56 et 57). Il apparaît parfois des cellules analogues à celles décrites par LAKELAND (2). Enfin, nous avons remarqué, aux très grandes vitesses, une tendance à la formation de graphite nodulaire (figure 58).

3.3.2 - Structure des alliages purs

Nous nommons alliages purs ceux élaborés à partir de fer purifié par fusion de zone et de graphite à moins de 2 p. p. m. de cendres. Notre production évidemment limitée de fer de zone fondue ne nous a permis d'effectuer que peu d'expériences sur de tels alliages.

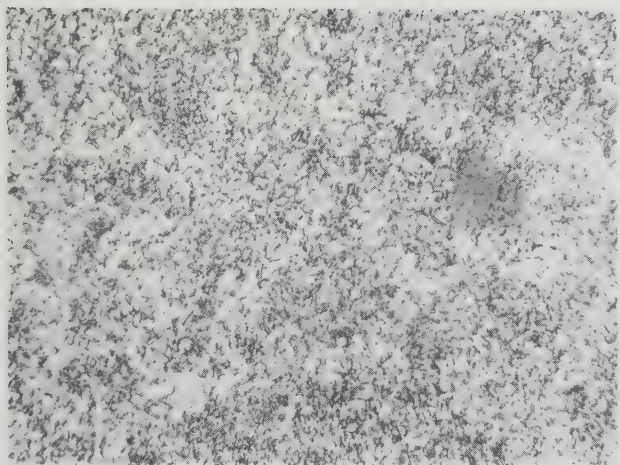


Figure 56 : Alliage Fe-C impur, section transversale R = 45 mm/h
attaque nital x 200

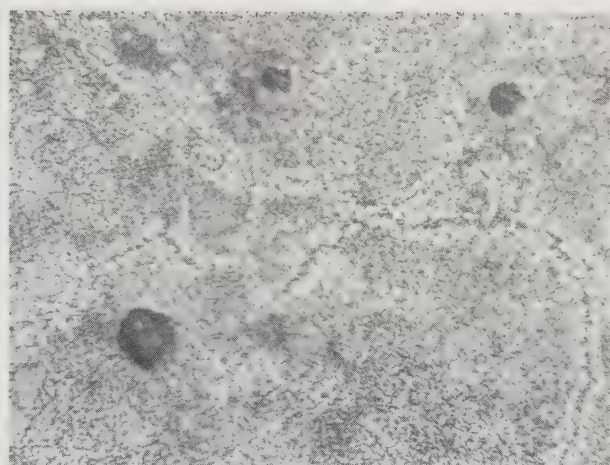


Figure 57 : Alliage Fe-C impur, section transversale R = 180 mm/h
attaque nital x 200

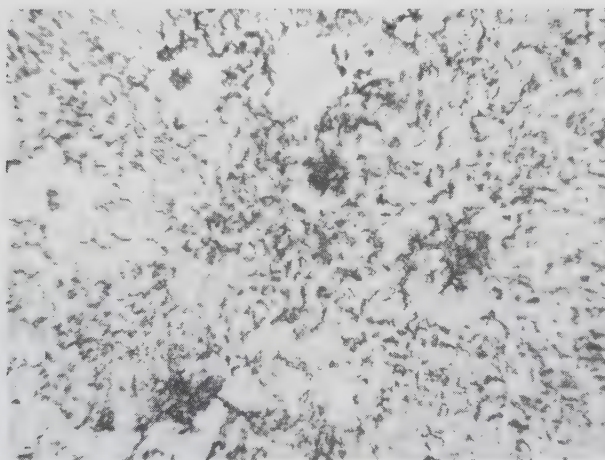


Figure 58 : Alliage Fe-C impur, section transversale R = 900 mm/h
sans attaque x 500

Nous avons obtenu, par solidification unidirectionnelle de ces alliages et de façon parfaitement reproductible, une structure nouvelle constituée de plaquettes de graphite orientées (figures 59 à 62). Cette structure, étendue à tout l'alliage, ne correspond donc pas à un phénomène local. Les sections longitudinales révèlent l'existence de plaquettes assez grandes et parallèles à l'axe de l'échantillon, de

cristaux à croissance oblique par rapport à la direction de solidification et de particules sans forme ni orientation particulière. L'attaque poussée d'une section transversale montre une grande interconnexion des plaquettes de graphite et une certaine conservation angulaire dans les branchements (figure 63). Les angles entre les directions principales des plaquettes orientées, mesurés sur des sections transversales, sont compris entre 45 et 80 degrés, avec une fréquence plus grande autour de 70 degrés.

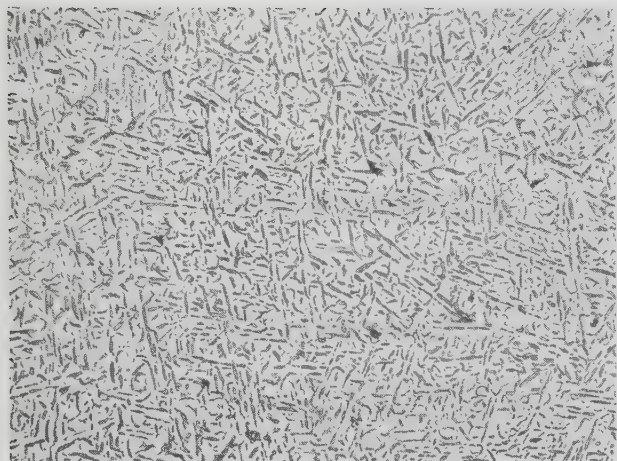


Figure 59 : Alliage Fe-C pur, section transversale R = 15 mm/h
attaque nital x 80

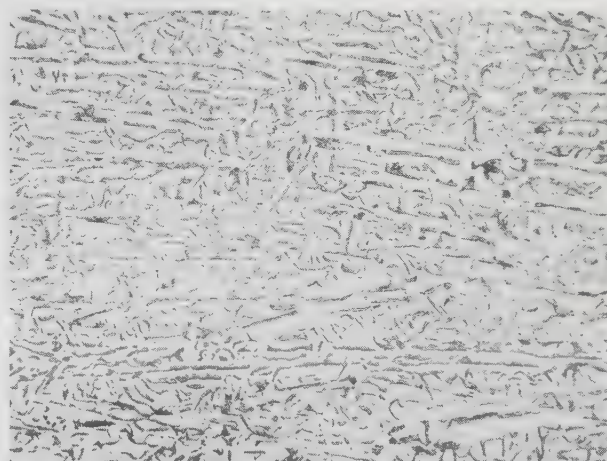


Figure 60 : Alliage Fe-C pur, section longitudinale R = 15 mm/h
attaque nital x 80



Figure 61 : Alliage Fe-C pur, section transversale R = 15 mm/h
attaque nital x 200

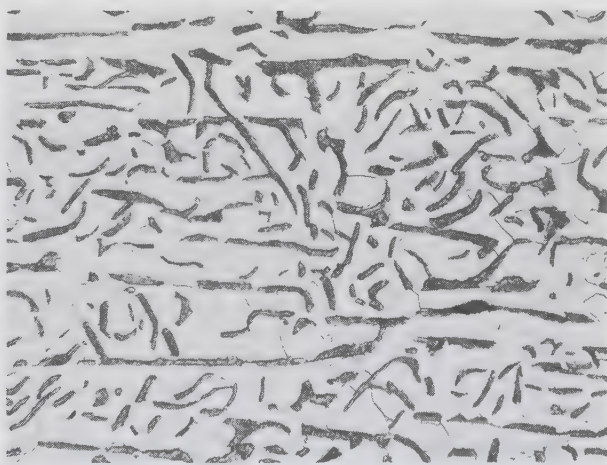


Figure 62 : Alliage Fe-C pur, section longitudinale R = 15 mm/h
attaque nital x 200

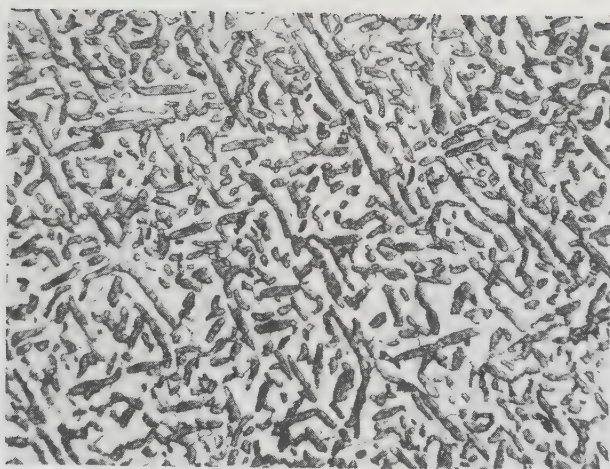


Figure 63 : Alliage Fe-C orienté
attaque nital profonde
x 200

Nous avons obtenu la même structure orientée, par solidification unidirectionnelle sous vide et sous argon, à faible et à fort gradient thermique.

Aux très faibles valeurs de R (quelques millimètres par heure), le graphite est lamellaire (figure 64) ou en plaquettes orientées (figure 65). Mais au-delà de 10 mm/h il ne subsiste que la structure en plaquettes qui s'affine progressivement pour conduire à forte vitesse au type dit de surfusion (figure 66). Aux plus grandes valeurs de R utilisées (quelques centimètres par heure), des nodules de graphite apparaissent au milieu de la structure fine (figure 67).



Figure 64 : Alliage Fe-C pur, section transversale R = 10 mm/h
attaque nital x 200



Figure 65 : Alliage Fe-C pur, section transversale R = 3 mm/h
attaque nital x 200

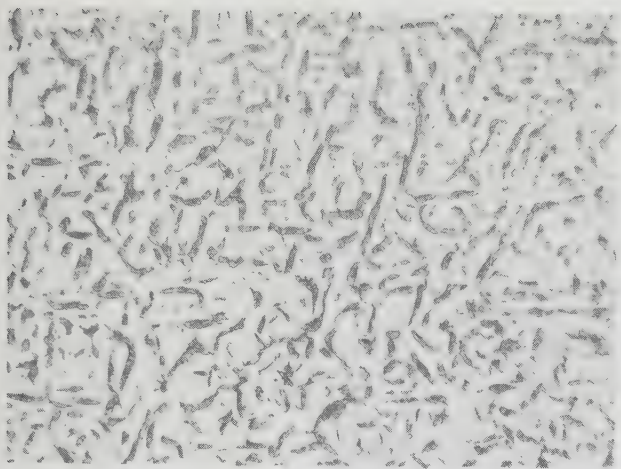


Figure 66 : Alliage Fe-C pur, section transversale R = 22,5 mm/h
attaque nital x 200

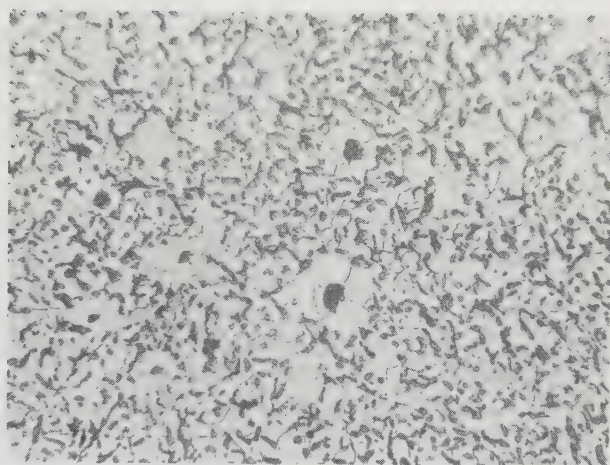


Figure 67 : Alliage Fe-C pur, section transversale R = 45 mm/h
attaque nital x 200

Il existe donc, pour les alliages purs, une discontinuité entre les lamelles et les plaquettes orientées tout à fait semblable à celle observée, dans les alliages impurs, entre les lamelles et le graphite de surfusion. Par contre, quand R croît dans les alliages purs, le passage est continu de la structure en plaquettes orientées à la structure fine (figure 68).



Figure 68 : Alliage Fe-C pur, section longitudinale R = 15 → 45 mm/h
attaque nital x 40

3.3.3 - Influence des impuretés sur la structure

Nous avons cherché à connaître les impuretés responsables de l'absence de structure orientée dans les alliages impurs. Pour cela, nous avons introduit séparément divers éléments dans des alliages très purs : S, O, Be, Ce, Ge et Si.

Nous avons ajouté 17 p. p. m. de soufre, sous forme d'un alliage Fe-1 % S, à un alliage pur que nous avons solidifié unidirectionnellement sous argon. Une aussi faible addition a suffi pour supprimer la formation des plaquettes orientées. Aux petites vitesses de solidification, nous retrouvons les lamelles grossières et très irrégulières habituellement observées, et aux grandes vitesses, des joints enrichis en graphite apparaissent entre les grains eutectiques de la structure fine (figures 69 à 72). Nous avons donc obtenu les structures des alliages impurs, avec quelques caractères plus marqués, comme les lamelles déchiquetées et les joints de grains.



Figure 69 : Alliage Fe-C + 17 p. p. m. S
section transversale R = 3 mm/h
attaque nital x 200

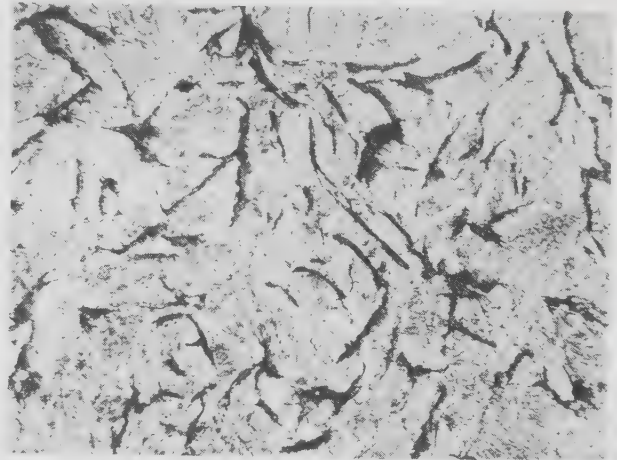


Figure 70 : Alliage Fe-C + 17 p. p. m. S
sect. transversale R = 7,5 mm/h
attaque nital x 200

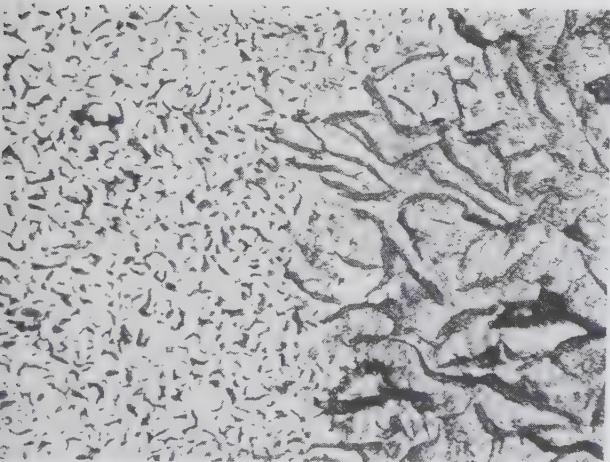


Figure 71 : Alliage Fe-C + 17 p. p. m. S
section transversale R = 15 mm/h
attaque nital x 200

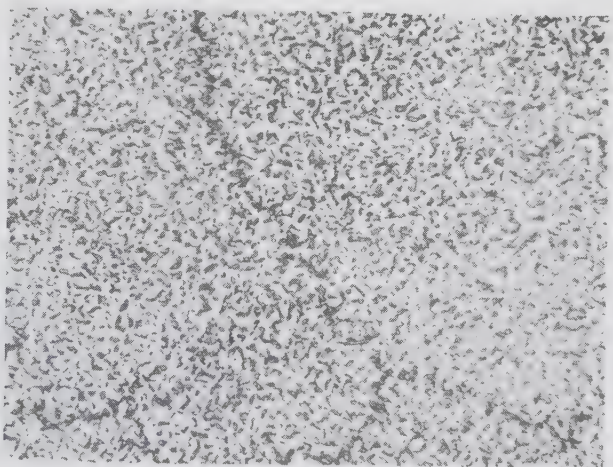


Figure 72 : Alliage Fe-C + 17 p. p. m. S
sect. transversale R = 22,5 mm/h
attaque nital x 200

Une addition de 100 p. p. m. d'oxygène, sous forme de Fe_2O_3 et sous argon, a fortement diminué le caractère orienté de la structure et accru les irrégularités des plaquettes (figure 73). Mais nous n'accordons à cet essai qu'une valeur indicative car le rendement en addition d'oxygène fut certainement faible.

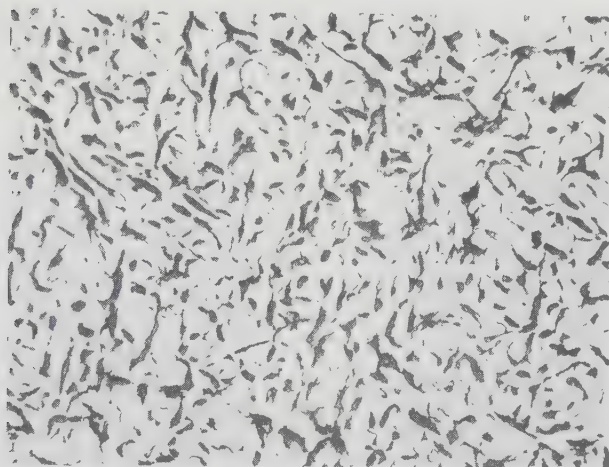


Figure 73 : Alliage Fe-C+O, section transversale R = 15 mm/h
attaque nital x 200

Une première addition de 50 p. p. m. de béryllium n'a absolument pas modifié la structure orientée. Mais une seconde addition d'environ 200 p. p. m. a eu un effet analogue à celui du soufre, avec des lamelles très déchiquetées aux faibles valeurs de R et des joints de grains à graphite grossier dans les parties solidifiées plus rapidement (figure 74).

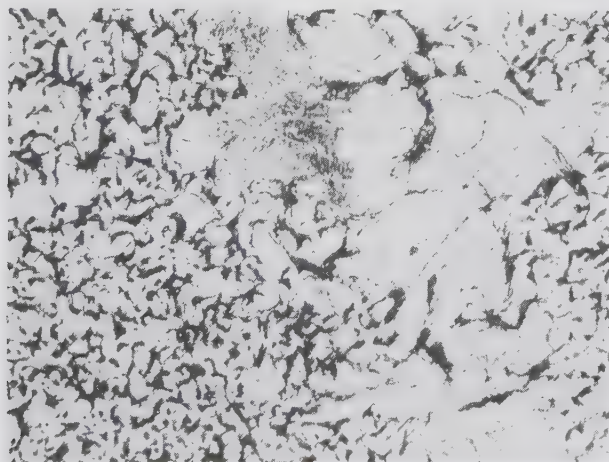


Figure 74 : Alliage Fe-C + 200 p. p. m. Be
section transversale R = 22,5 mm/h
attaque nital x 200

Le graphite reste bien orienté de 3 à 22,5 mm/h en ajoutant 250 p. p. m. de cérium et de 7,5 à 22,5 mm/h avec 60 p. p. m. de germanium. Mais ces vitesses de solidification sont des limites d'investigation et non des domaines d'existence.

La solidification unidirectionnelle d'alliages purs contenant 0,5 % de silicium a donné des résultats particulièrement intéressants : conservation de la structure en plaquettes orientées jusqu'à R aussi faible que 1,5 mm/h (figure 75) et apparition de sphéroïdes dès 45 mm/h, en nombre croissant quand R augmente (figure 76).



Figure 75 : Alliage Fe-C + 0,5 % Si
section transversale
R = 1,5 mm/h
attaque nital x 200

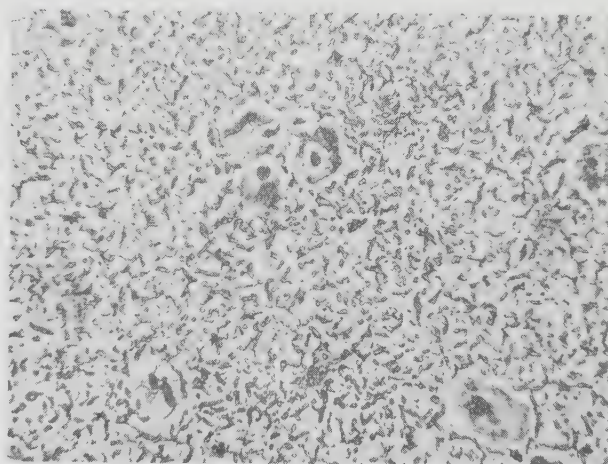


Figure 76 : Alliage Fe-C + 0,5 % Si
section transversale
R = 45 mm/h
attaque nital x 200

3.3.4 - Essais d'obtention d'une structure régulière dans les alliages impurs

Les expériences évoquées ci-dessus ont montré que certains éléments comme le cérium et le silicium, facilitent l'obtention de la structure en plaquettes orientées tandis que d'autres, comme le soufre et l'oxygène, empêchent sa formation. Nous avons donc essayé d'obtenir cette structure dans des alliages impurs particuliers, ne contenant pas certaines impuretés ou modifiés par des additions.

Nous avons élaboré un alliage eutectique à partir de queues de barreaux de fer de zone fondue, donc enrichi en impuretés à ségrégation directe mais ne contenant que peu d'oxygène et de soufre. La solidification unidirectionnelle a produit, de 3 à 22,5 mm/h, la même structure orientée que celle des alliages purs.

Les résultats obtenus en ajoutant du cérium à des alliages impurs sont assez complexes. Un premier essai à 0,2 % Ce a donné, à $R = 10$ et 20 mm/h, des zones à particules très grossières et voisinant la même structure, mais moins régulière, que celle des alliages purs (figure 77). Une goutte d'alliage isolée au-dessus du barreau solidifié unidirectionnellement a présenté une structure presque totalement sphéroïdale. Une analyse à la microsonde électronique a permis de localiser le cérium, accompagné d'oxygène (10 à 40 %), dans des particules fines rassemblées dans des zones apparemment solidifiées en dernier (figure 78). Un second essai à 0,1 % Ce introduit, mais à teneur beaucoup plus faible car une partie du cérium n'est pas entrée en solution, a produit une structure en plaquettes particulièrement bien orientées à $R = 7,5$ mm/h (figures 79 et 80) et disparaissant au-delà de $R = 22,5$ mm/h au profit d'une structure sphéroïdale. Les surfaces libres de ces alliages à structure sphéroïdale, contrairement à celles de nos alliages purs ou impurs ordinaires, mouillaient les parois des creusets d'alumine.

Une addition de 0,5 % de silicium à un alliage impur n'a pas modifié sensiblement la croissance lamellaire des faibles vitesses de solidification mais a permis d'observer localement des plaquettes orientées dans les zones à graphite fin solidifiées plus rapidement.

Enfin, nous avons essayé, sans succès, d'obtenir la structure orientée en éliminant l'oxygène par divers traitements : refusion sous hydrogène et désoxydation du fer électrolytique par le zirconium, addition directe de zirconium dans l'alliage eutectique impur.

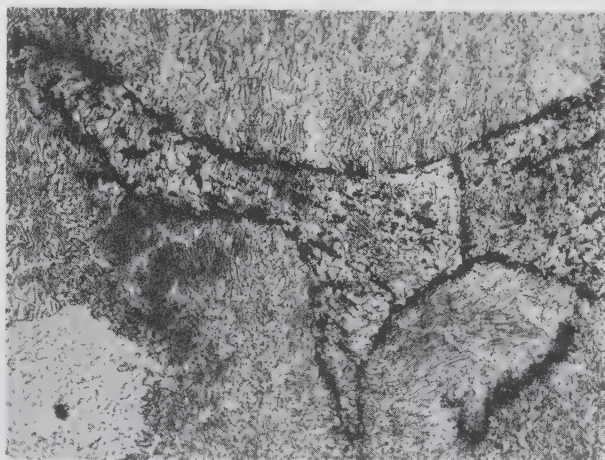
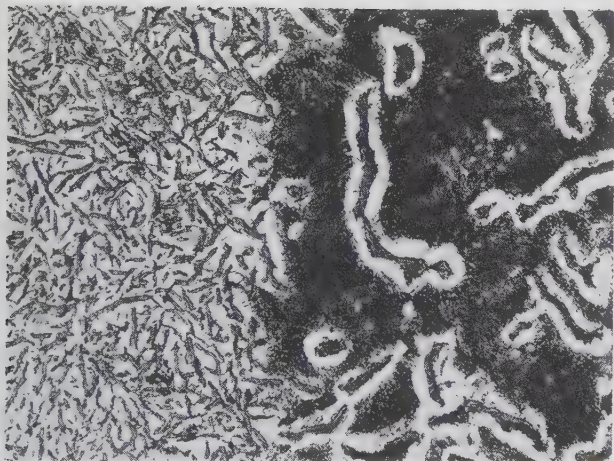


Figure 77 : Alliage Fe-C + 0,2 % Ce
section transversale
 $R = 10$ mm/h
attaque nital x 80

Figure 78 : Alliage Fe-C + 0,2 % Ce
zone à graphite sphéroïdal
attaque nital x 500



Figure 79 : Alliage Fe-C+Ce, section transversale R = 7,5 mm/h
attaque nital x 80

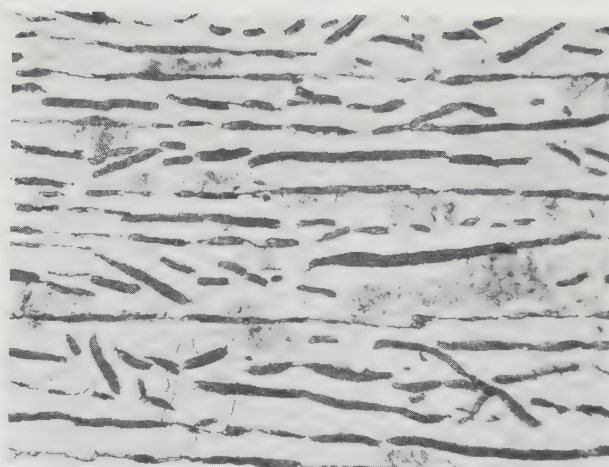


Figure 80 : Alliage Fe-C+Ce, section transversale R = 7,5 mm/h
attaque nital x 200

3.3.5 - Expérience comparative sur un alliage nickel-graphite

Pressentant un comportement semblable avec obtention d'une structure régulière, nous avons solidifié unidirectionnellement au four à induction un alliage Ni-C élaboré à partir de nickel purifié par fusion de zone. Les figures 81 à 84 confirment la similitude des structures orientées des alliages Fe-C et Ni-C purs, avec apparition des sphéroïdes de graphite à grande vitesse de solidification.

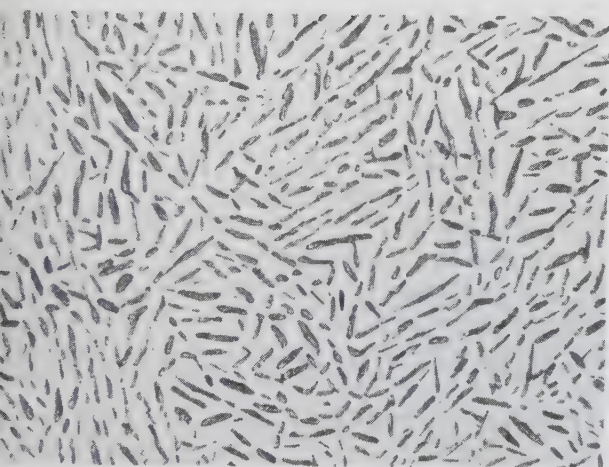


Figure 81 : Alliage Ni-C pur, section transversale R = 15 mm/h
sans attaque x 200

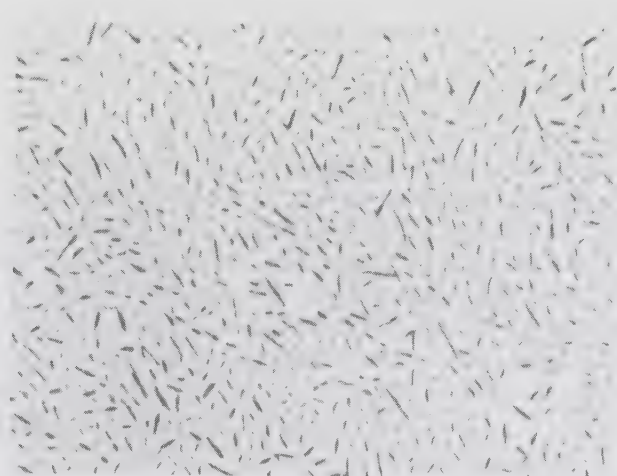


Figure 82 : Alliage Ni-C pur, section transversale R = 30 mm/h
sans attaque x 200



Figure 83 : Alliage Ni-C pur, section transversale R = 90 mm/h sans attaque x 200



Figure 84 : Alliage Ni-C pur, section transversale R = 180 mm/h sans attaque x 200

3.3.6 - Essai mécanique

Deux essais de traction sur des éprouvettes d'alliages impurs solidifiés à 180 mm/h, donc à graphite fin, et un essai sur une éprouvette d'alliage pur solidifié à 15 mm/h, à plaquettes de graphite orientées, ont respectivement donné des résistances à la traction de 32,3 - 37,8 et 21,4 kg/mm², correspondant à des allongements de 1,55 - 1,81 et 3,17 %. La structure en plaquettes orientées se caractérise donc par une résistance à la traction plus faible et un domaine de déformation plastique plus étendu que la structure fine dite de surfusion.

3.4 - Discussion

La littérature est riche en discussions sur les mécanismes possibles de germination, de croissance et de modification des alliages eutectiques fer-graphite. Nos résultats ne nous permettent pas encore d'expliquer ces divers mécanismes. Mais nous avons obtenu une structure presque régulière dans les alliages purs, ce qui apporte un élément nouveau et important dans le débat. Nous avons aussi observé quelques détails de comportement des alliages eutectiques Fe-C qui nous semblent utiles à la compréhension de leurs mécanismes de solidification. Nous discuterons ci-dessous successivement de la croissance des alliages purs, impurs et à graphite sphéroïdal.

3.4.1 - Croissance eutectique des alliages purs

La structure eutectique orientée des alliages Fe-C, Fe-C-Si et Ni-C purs est constituée de plaquettes de graphite, alignées en rangées parallèles ou faisant entre elles un angle voisin de 70 degrés. Le plan (0001) du graphite semble parallèle à la direction de croissance des plaquettes.

Dans les alliages à faible fraction volumique d'une phase, on retrouve généralement cette phase mineure sous forme de plaquettes alignées en rangées parallèles ou de tiges, selon que cette phase possède ou non des directions de croissance privilégiées. Les fractions volumiques de graphite précipitant à partir du liquide eutectique sont respectivement de 0,067 et 0,044 pour les alliages Fe-C et Ni-C. Ces faibles fractions volumiques, associées à la forte propension du graphite à croître parallèlement aux plans (0001), expliquent l'obtention d'une structure en plaquettes, et non à tiges, dans les alliages eutectiques purs.

Les plaquettes de graphite semblent appartenir à un réseau continu. Une attaque plus poussée (figure 63) en donne une preuve partielle qui pourrait être définitivement acquise par un examen en microscope électronique de balayage d'une section très attaquée. L'observation attentive des sections transversales révèle une certaine constance angulaire dans les branchements de plaquettes, du même ordre de grandeur que celle déjà remarquée entre les rangées de plaquettes. Une étude cristallographique de ces branchements serait certainement très fructueuse. Nous pensons que la constance angulaire est de même nature dans les deux cas et qu'elle correspond à des maclages particuliers du réseau cristallin du graphite. Les impuretés agiraient sur la fréquence des branchements, par exemple par absorption et création de défauts favorables.

Nous avons montré la continuité entre la structure en plaquettes orientées et celle à graphite fin : l'identité de mécanisme de croissance nous semble certaine. Nous avons parfois rencontré une transition lamelles-plaquettes aux faibles vitesses de solidification, mais nous croyons pouvoir l'attribuer à la présence d'impuretés. Il n'existerait donc qu'un seul mode de croissance des alliages purs, de type couplé, c'est-à-dire à interface solide-liquide plan et produisant une structure de dimension essentiellement déterminée par un phénomène de diffusion. La dégénérescence de la structure régulière quand la vitesse de solidification croît, serait due à une augmentation importante du nombre de défauts favorables au branchement des cristaux de graphite.

Parmi les impuretés susceptibles de supprimer la croissance eutectique régulière, nous avons identifié le soufre et l'oxygène ; nous pourrions vraisemblablement y ajouter le phosphore.

3.4.2 - Croissance eutectique des alliages impurs

Les alliages impurs diffèrent essentiellement des alliages purs par l'existence de la structure lamellaire à faible vitesse de solidification et l'absence d'orientation du graphite fin.

La formation du graphite lamellaire semblait bien connue. Des expériences de trempe avaient montré la croissance du graphite en avant de l'interface et nous avons aussi observé quelques lamelles avançant dans le liquide (figure 85). La couche d'austénite recouvrant la plupart des lamelles peut être interprétée par une précipitation au cours de la trempe, ce qui est conforme à notre observation de la formation d'une couche continue d'austénite sur tout l'interface par un brusque accroissement de la vitesse de solidification (figure 48). Mais nous ne croyons pas nécessaire de supposer qu'il existe des courants de convection ou des changements locaux de gradient thermique (2) pour expliquer l'irrégularité des lamelles de graphite croissant en avant de l'austénite. La stabilité de notre appareillage limitait beaucoup ce genre de perturbations et nous avons cependant toujours obtenu des lamelles aussi courbées, anguleuses et ramifiées que celles de nos prédécesseurs. Des lamelles eutectiques courbées ont aussi été observées par DE SILVA dans les alliages eutectiques $\text{Ni}_3\text{Si-Ni}$ qui possèdent une structure lamellaire normale (88). Cette anomalie, encore inexpliquée, nous suggère une autre interprétation. Nous pensons, pour expliquer ces courbures, à une croissance déformée due à l'accumulation d'un certain type de défauts provoqués par des impuretés absorbées par le graphite. Quant aux angles et branchements des lamelles de graphite, ils correspondraient à la création d'un autre type de défauts pouvant modifier la direction de croissance (89).



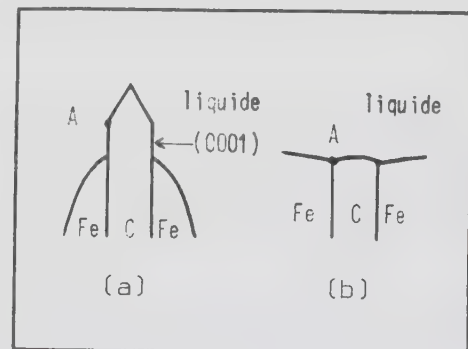
Figure 85 : Alliage Fe-C impur
interface solide-
liquide x 8

Nos expériences ont aussi montré que l'existence même du graphite lamellaire est liée à la présence d'impuretés puisqu'il disparaît dans les alliages purs. De plus, les mesures de distance interlamellaire de SUBBA RAO (6) et nos propres observations sur la discontinuité entre les structures à graphite lamellaire et à graphite fin ou orienté ont prouvé qu'il existe deux mécanismes de croissance différents. Les lamelles des alliages impurs, avançant dans le liquide, sont caractéristiques d'un mécanisme de croissance à phase "leader", tandis que les plaquettes ou le graphite fin ont une croissance couplée à celle de l'austénite. Le passage discontinu d'un type de croissance à l'autre correspondrait à une discontinuité dans la variation, en fonction de la vitesse de solidification, de la longueur des lamelles avançant dans le liquide. La figure 86 a représente une lamelle en cours de croissance et supposée limitée par des plans cristallographiques particuliers. Quand R croît, si l'austénite au contact du graphite atteint le point A (figure 86 b), la vitesse de croissance propre du graphite diminue brusquement. Cette schématisation est analogue à un modèle développé par DAY et HELLAWELL dans le cas des alliages Al-Si (90). Aux faibles vitesses de solidification, les facettes (0001) du graphite croissent librement dans le liquide. Si on suppose une augmentation de la vitesse de croissance propre avec R plus grande pour l'austénite que pour les facettes (0001) du graphite, ces dernières sont progressivement recouvertes quand R croît. Quand l'austénite atteint le point A, la croissance des facettes (0001) est pratiquement bloquée et les lamelles ne peuvent plus avancer dans le liquide et jouer le rôle de phase leader. Une croissance couplée, régie par les mécanismes de diffusion, s'établit.

Figure 86

Représentation schématique de l'interface solide-liquide

- (a) Lamelle de graphite avançant dans le liquide
- (b) Croissance couplée



Les impuretés favoriseraient la formation de la structure lamellaire en modifiant les vitesses de croissance relatives du graphite et de l'austénite. Ainsi, une addition de quelques p. p. m. de soufre augmenterait la vitesse de croissance du graphite parallèlement aux plans (0001), ou diminuerait celle de l'austénite.

Le modèle développé ci-avant reste très simpliste face à la complexité des phénomènes, comme la création de défauts par absorption d'impuretés, qu'il englobe. L'étude du graphite des alliages fer-carbone eutectiques par microscopie électronique ne fait que commencer (91) et devrait permettre d'observer directement ces défauts et maclages que nous imaginons difficilement.

3.4.3 - Formation du graphite sphéroïdal

Nous n'avons rencontré que très accessoirement du graphite sphéroïdal au cours de notre étude : dans les alliages Fe-C modifiés par addition de cérium et dans les alliages Ni-C et Fe-C-Si purs solidifiés rapidement. A ces occasions, nous avons remarqué une mouillabilité anormale de l'alumine par les alliages liquides Fe-C-Ce et Ni-C. Dans les alliages Fe-C-Ce à graphite sphéroïdal, nous avons retrouvé le cérium combiné à de l'oxygène en particules très fines dans des zones vraisemblablement solidifiées en dernier.

Ces quelques informations ne permettent malheureusement pas de progresser dans la connaissance du mécanisme de formation du graphite sphéroïdal qui reste très discuté. Les partisans d'une explication par un seul phénomène de germination sont de moins en moins nombreux. En effet, on imagine mal qu'un phénomène de germination local soit responsable d'une croissance sphérique sur des dizaines de microns. L'explication d'un changement de la direction de croissance, de parallèle à perpendiculaire au plan (0001), du graphite consécutive à une absorption d'atomes étrangers s'accommode mal de l'existence des sphéroïdes dans les alliages purs solidifiés rapidement. Les interprétations faisant appel aux propriétés physiques du liquide, comme la tension superficielle, sont imprécises bien que ce domaine semble le plus accessible à l'expérience.

Ces diverses explications évoquées brièvement se situent en fait à l'échelle atomique ; mais le domaine microscopique n'est guère mieux connu. Les sphéroïdes sont des édifices graphitiques complexes très difficiles à décrire et présentant des aspects variés selon le niveau des sections d'observation par rapport au centre de la sphère. Les sphéroïdes peuvent croître librement dans le liquide ou à l'intérieur d'une couche d'austénite ; mais une étude récente tend à prouver que même dans ce dernier cas le graphite serait au contact du liquide par l'intermédiaire de filets liquides traversant l'enveloppe austénitique (92).

Le phénomène de la solidification des alliages à graphite sphéroïdal reste donc mystérieux. Nous n'acceptons aucune des théories proposées car nous estimons qu'un complément expérimental rigoureux, en particulier sur la structure véritable des sphéroïdes, est indispensable.

CONCLUSIONS

Nous avons plus particulièrement travaillé dans les domaines suivants : purification des métaux, étude des diagrammes d'état par fusion de zone, solidification unidirectionnelle des alliages eutectiques austénite-cémentite et austénite-graphite.

Nous n'insistons pas sur l'obtention et la conservation de la pureté qui sont des problèmes de moyens disponibles et de précautions expérimentales.

L'application de la méthode de fusion de zone à la détermination des compositions eutectiques peut déboucher sur l'étude des ségrégations en solidification polyphasée. Nous avons essayé de retrouver les courbes expérimentales à l'aide d'un modèle simplifié nécessitant cependant l'emploi d'un ordinateur : les résultats sont encourageants.

Nous avons obtenu une structure très régulière dans les alliages eutectiques Fe-Fe₃C et commencé sa description cristallographique. L'utilisation d'appareils de radiocristallographie appropriés ou l'amélioration de la technique d'amin-cissement pour l'examen par microscopie électronique permettrait l'achèvement de cette étude. Nos mesures des variations de λ en fonction de R ont confirmé l'écart à la loi théorique actuellement admise et montré l'influence des impuretés. Des expériences précises sur des systèmes eutectiques simples devraient accompagner une révision de la théorie.

L'obtention de plaquettes de graphite orientées dans les alliages Fe-C, Fe-C-Si et Ni-C ouvre une voie nouvelle à l'étude de la solidification des fontes. Cette structure, intermédiaire entre les structures à lamelles ou à tiges, offre un intérêt certain dans le cadre des transitions lamelles-tiges. On pourrait envisager l'étude d'alliages plus purs que les nôtres pour obtenir des structures très régulières permettant une description cristallographique détaillée des plaquettes. Les alliages Ni-C qui ne présentent pas de transformation en phase solide conviendraient mieux à une telle recherche.

Nous croyons avoir contribué à restreindre le caractère traditionnellement anormal des alliages eutectiques fer-carbone en obtenant des structures de solidification régulières. Nous avons insisté sur la méconnaissance des structures et des mécanismes de solidification et montré l'inconsistance des théories proposées. Nous espérons que nos résultats, par les éléments nouveaux qu'ils apportent, susciteront d'autres travaux plus approfondis dans le domaine de la solidification des fontes.

ANNEXE 1

DEFINITION DU COEFFICIENT DE PARTAGE REEL

Nous reprenons les calculs développés par BURTON, PRIM et SLICHTER dans le cas d'un fluide incompressible en supposant qu'au-delà d'une couche de diffusion d'épaisseur δ le liquide est de composition constante [93].

La conservation des atomes de soluté peut s'exprimer, dans un système de coordonnées mobiles liées à l'interface, par la relation :

$$D \frac{d^2C}{dX^2} + R \frac{dC}{dX} = 0 \quad (A.1)$$

dans laquelle D est le coefficient de diffusion et R la vitesse de solidification.

La relation précédente s'intègre en :

$$D \frac{dC}{dX} + R C = \text{constante} \quad (A.2)$$

où la constante est déterminée par le bilan matière à l'interface, soit :

$$(C(0) - C(x)) R + D \left(\frac{dC}{dX} \right)_{x=0} = 0 \quad (A.3)$$

On obtient donc, en combinant les deux dernières relations, l'équation différentielle :

$$\frac{dC}{C(X) - C(x)} = - \frac{R}{D} dX \quad (A.4)$$

qui s'intègre en :

$$C(X) - C(x) = (C(0) - C(x)) e^{-\frac{RX}{D}} \quad (A.5)$$

Comme $C(x) = C^L(x)$ pour $x > \delta$, on obtient finalement une relation entre $C(x)$ et $C^L(x)$:

$$C^L(x) - C(x) = (C(0) - C(x))e^{-\Delta} \quad (A.6)$$

en appelant Δ le nombre $\frac{R\delta}{D}$

Solidification monophasée

La composition $C(0)$ du liquide à l'interface est liée à la composition $C(x)$ du solide par le coefficient de partage théorique $k_0 = C(x)/C(0)$ d'où la relation :

$$C(x) = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}} C^L(x) \quad (A.7)$$

qui définit un coefficient de partage réel k tel que :

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-\Delta}}$$

Solidification biphasée

Si on suppose qu'à l'interface le liquide est de composition eutectique C_E , on ne peut pas définir de coefficient de partage constant, mais il existe une relation linéaire entre les compositions $C^L(x)$ du liquide et $C(x)$ du solide :

$$C^L(x) = C_E e^{-\Delta} + (1 - e^{-\Delta}) C(x) \quad (A.8)$$

ANNEXE 2METHODE D'INTEGRATION NUMERIQUE

Les équations différentielles du premier ordre du type :

$$\frac{dy}{dx} = f(x,y)$$

peuvent être intégrée numériquement par la méthode de RUNGE-KUTTA qui, à tout accroissement $\Delta x = k$, faut correspondre un accroissement :

$$\Delta y = \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (A.9)$$

$$\text{où } k_1 = k f(x,y) \quad (A.10)$$

$$k_2 = k f\left(x + \frac{k}{2}, y + \frac{k_1}{2}\right) \quad (A.11)$$

$$k_3 = k f\left(x + \frac{h}{2}, y + \frac{k_2}{2}\right) \quad (A.12)$$

$$k_4 = k f(x + h, y + k_3) \quad (A.13)$$

Les équations (3) et (4) sont bien de ce type.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. P. BUNIN, Ya. N. MALINCHKA, S. A. FEDOROVA Liteinoe Proizvodstvo, 1953, 4, 25
- (2) K. D. LAKELAND BCIRA J., 1964, 12, 634
- (3) W. OLFIELD BCIRA J., 1960, 8, 177
- (4) H. MORROGH J. Iron Steel Inst., 1968, 206, 1
- (5) R. J. BRIGHAM Thèse, Mc Master, Hamilton, Mai 1966
- (6) V. V. SUBBA RAO Thèse, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1966
- (7) K. D. LAKELAND Proc. Aust. Branch Inst. Brit. Foundrymen, 1966, 17, 65
- (8) K. D. LAKELAND Proc. Aust. Branch Inst. Brit. Foundrymen, 1965, 16, 5
- (9) A. HULTGREN, Y. LINDBLOM, E. RUDBERG J. Iron Steel Inst., 1954, 176, 365
- (10) B. LUX, M. GRAGES Practical Metallography, 1968, 5, 123
- (11) A. BERMAN, V. KONDIC J. Iron Steel Inst., 1954, 176, 385
- (12) I. C. H. HUGHES Conference on Solidification of Metals, Brighton, 1967
- (13) H. MORROGH, W. J. WILLIAMS J. Iron Steel Inst., 1948, 158, 306
- (14) H. E. STRAUSS, F. W. Von BATCHELDER, E. I. SALKOVITZ J. of Metals, 1951, 3, 249
- (15) M. YAMAMOTO Science Report Res. Inst., Sendai, 1966, 18, 475
- (16) A. P. Von ROSENSTIEL, H. BAKKERUS Giesserei Tech. Wiss., 1964, 16, 149
- (17) M. OLETTE, A. KOHN, P. KOZAKEVITCH Fonderie, 1965, 229, 87
- (18) M. OLETTE, J. PHILIBERT C. R. Acad. Sci., 1966, 263 C, 275
- (19) H. B. ZEEDIJK J. Iron Steel Inst., 1965, 203, 737
- (20) H. MORROGH Conference on Solidification of Metals, Brighton, 1967
- (21) H. MORROGH J. Iron Steel Inst., 1954, 176, 378
- (22) M. FERRY Métaux - Corrosion - Industrie, 1958, 393, 193
- (23) E. SCHEIL, J. D. SCHOBEL Giesserei Techn. Wiss., 1961, 13, 203

- (24) M. HILLERT, Y. LINDBLOM J. Iron Steel Inst., 1954, 176, 388
- (25) R. A. SIDORENKO Fiz Metallov Metalloved, 1965, 20, 412
- (26) M. HILLERT, H. STEINHAUSER Jernkon. Annaler, 1960, 144, 520
- (27) J. RICKARD, I. C. H. HUGHES BCIRA J., 1961, 9, 11
- (28) M. P. WILKINSON, A. HELLAWELL BCIRA J., 1963, 11, 439
- (29) G. KOVES, L. F. MONDOLFO J. Iron Steel Inst., 1964, 202, 424
- (30) M. HILLERT Conference on Solidification of Metals, Brighton, 1967
- (31) R. J. BRIGHAM, G. R. PURDY, J. S. KIRKALDY Crystal Growth, Pergamon Press, 1967, B23, 161
- (32) A. HELLAWELL, M. P. WILKINSON J. Iron Steel Inst., 1965, 203, 834
- (33) W. A. TILLER Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, 1958, 276
- (34) B. CHALMERS Principles of Solidification, John Wiley, 1964
- (35) K. A. JACKSON, J. D. HUNT Trans. AIME, 1966, 236, 1 129
- (36) D. J. S. COOKSEY, D. MUNSON, M. P. WILKINSON, A. HELLAWELL Phil. Mag., 1964, 10, 745
- (37) B. LUX, W. KURZ Giesserei-Forschung, 1967, 19, 49
- (38) M. IBARAKI, T. OKAMOTO, M. MATSUMOTO Jap. Inst. Metals J., 1967, 31, 690
- (39) B. LUX, W. KURZ Conference on Solidification of Metals, Brighton, 1967
- (40) I. MINKOFF Conference on Solidification of Metals, Brighton, 1967
- (41) N. G. GIRSHOVICH, L. P. STEINBERGS Russ Cast Prod., 1966, 6, 266
- (42) J. CHARBONNIER, J. C. MARGERIE Mém. Sci. Rev. Mét., 1967, 64, 345
- (43) L. LEONARD Fonderie Belge, 1967, 37, n° 2, 41
- (44) R. RUER, F. GOERENS Ferrum, 1917, 14, 161
- (45) R. A. BUCKLEY, W. HUME-ROTHERY J. Iron Steel Inst., 1960, 196, 403
- (46) R. RUER, J. BIREN Zeit. Anorg. Allg. Chem., 1920, 113, 98
- (47) K. SCHICHTEL, E. PIWOWARSKY Archiv Eisenhüttenwesen, 1929, 3, 139
- (48) J. A. KITCHENER, J. O'M. BOCKRIS, D. A. SPRATT Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 608

- (49) J. CHIPMAN, R. M. ALFRED, L. W. GOTT Trans. ASM, 1952, 44, 1 215
- (50) S. MATOBA, S. BANYA Tetsu to Hagane, 1957, 43, 790
- (51) F. NEUMANN, H. SCHENCK Archiv Eisenhüttenwesen, 1959, 30, 477
- (52) H. SCHENCK, G. PERBIX Archiv Eisenhüttenwesen, 1961, 32, 123
- (53) M. HANSEN, K. ANDERKO Constitution of Binary Alloys, Mc Graw Hill, 1958
- (54) R. P. ELLIOTT Constitution of Binary Alloys, First Supplement, Mc Graw Hill, 1965
- (55) M. HILLERT Acta Met., 1955, 3, 37
- (56) K. LOHBERG, K. ROHRIG Giesserei Techn. Wiss., 1966, 18, 63
- (57) K. D. LAKELAND J. Aust. Inst. Metals, 1965, 10, 55
- (58) D. M. KEANE, C. M. SELLARS, W. J. M. TEGART J. Iron Steel Inst., 1966, 204, 30
- (59) J. TALBOT, P. ALBERT, G. CHAUDRON C. R. Acad. Sci., 1957, 224, 1 577
- (60) R. L. SMITH, J. L. RUTHERFORD Trans. AIME, 1957, 209, 478 et 857
- (61) A. CALVERLEY, M. DAVIS, R. LEVER J. Sci. Intr., 1957, 34, 142
- (62) O. REPETYLO Thèse, Paris, juin 1965
- (63) L. KUCHAR, N. DESCHAMPS, A. M. WACHE, B. DUBOIS, O. DIMITROV Mém. Sci. Rev. Mét., 1967, 64, 785
- (64) B. DUBOIS, A. M. WACHE, F. DABOSI, J. TALBOT Mém. Sci. Rev. Mét., 1963, 60, 851
- (65) T. FUWA Communication privée
- (66) F. MAZZOLENI Met. Ital., 1956, 48, 401
- (67) A. S. YUE, J. B. CLARK Trans. AIME, 1961, 221, 383
- (68) A. S. YUE J. Inst. Metals, 1963, 91, 166
- (69) H. W. KERR, A. PLUMTREE, W. C. WINEGARD J. Inst. Metals, 1964, 93, 63
- (70) I. CRIVELLI-VISCONTI J. Inst. Metals, 1967, 95, 256
- (71) H. W. KERR, J. A. BELL, W. C. WINEGARD J. Aust. Inst. Metals, 1965, 10, 64
- (72) F. D. LEMKEY, R. W. HERTZBERG, J. A. FORD Trans. AIME, 1965, 233, 334
- (73) S. SHAPIRO, J. A. FORD Trans. AIME, 1966, 236, 536

- (74) K. G. DAVIS Trans. AIME, 1968, 242, 2 091
- (75) P. ANNARUMA Communication privée
- (76) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ J. Iron Steel Inst., 1956, 182, 274
- (77) H. HANEMANN, H. JASS Giesserei, 1938, 25, 293
- (78) J. S. PRASARD, W. C. PHELPS Modern Castings, 1966, 49, 155
- (79) F. N. RHINES Phase Diagrams in Metallurgy, Mc Graw Hill, 1956
- (80) E. SCHURMANN, J. Von HIRSCH Giesserei Techn. Wiss., 1966, 18, 1
- (81) T. NAMAI, M. KIKUCHI Imono, 1967, 39, 3
- (82) B. RONDOT, P. ANTONIUCCI, J. MONTUELLE, G. CHAUDRON C. R. Acad. Sc., 1968, 266C, 363
- (83) R. THOMAS, R. W. KRAFT J. Aust. Inst. Metals, 1965, 10, 70
- (84) M. IBARAKI, T. OKAMOTO, K. KISHITAKE, H. MATSUMOTO Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 1968, 25, 101
- (85) G. A. CHADWICK Progress in Material Science, Pergamon Press, 1963, 13, n° 2
- (86) H. MATSUMOTO Communication privée
- (87) G. LESOULT Communication privée
- (88) G. A. CHADWICK Conference on Solidification of Metals, Brighton, 1967
- (89) K. HERFURT Giesserei Techn. Wiss., 1964, 10, 298
- (90) M. G. DAY, A. HELLAWELL Proc. Roy. Soc., 1968, A 305, 473
- (91) R. MITSCHKE, G. HAENSEL, K. MAURER, H. SCHAFFER Fonderie, 1968, 270, 367
- (92) G. JOLLEY Conference on Solidification of Metals, Brighton, 1967
- (93) J. A. BURTON, R. C. PRIM, W. P. SLICHTER J. Chem. Phys., 1953, 21, 1 987

Nom de l'Etudiant : RUTH Jean Claude

Nature de la thèse : DOCTEUR INGENIEUR

Titre de la thèse : SOLIDIFICATION UNIDIRECTIONNELLE DES EUTECTIQUES
FER - CARBONE

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

Nancy, le 11 février 1969

Le Doyen

J. AUBRY

